

UNIVERSITÉ DE NANTES

**ÉCOLE DOCTORALE**

**CHIMIE-BIOLOGIE**

Année : 2006

**Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DU SOLIDE

*Présentée et soutenue publiquement par*

**Vincent MAUCHAMP**

*le 06 Octobre 2006*

*à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes*

**LA SPECTROSCOPIE DE PERTE D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS  
APPLIQUÉE AUX BATTERIES AU LITHIUM :  
EXPÉRIENCES ET SIMULATIONS AU SEUIL K DU LITHIUM**

Jury

- Président : M. Christian COLLIEX, *directeur de recherche au CNRS • LPS, Paris*
- Rapporteurs : M<sup>me</sup> Lucia REINING, *directrice de recherche au CNRS • LSI, Palaiseau*  
M<sup>me</sup> Virginie SERIN, *professeur • Université Paul Sabatier, Toulouse*
- Examineurs : M. Guy OUVRARD, *professeur • Université de Nantes*  
M. Philippe MOREAU, *maître de conférences • Université de Nantes*  
M. Florent BOUCHER, *chargé de recherche au CNRS • IMN, Nantes*

**Directeur de Thèse : M. Guy OUVRARD**

Laboratoire : Institut des Matériaux Jean Rouxel

Co-encadrants : M. Philippe MOREAU, M. Florent BOUCHER

Laboratoire : Institut des Matériaux Jean Rouxel

Composante de rattachement du directeur de thèse : École Polytechnique de l'Université de Nantes

N° ED : 147



## Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions pendant ces trois années à l'IMN : Guy Ouvrard pour m'avoir offert la possibilité de faire cette thèse, Philippe Moreau et Florent Boucher qui par leur soutien permanent et leurs conseils avisés m'ont permis d'avancer sereinement dans ce travail (une année de plus et j'aurais sans doute compris le monde merveilleux de l'informatique ...). Je remercie aussi Tita pour ses conseils et multiples aides dans l'apprivoisement du microscope électronique en transmission et toute l'équipe administrative qui m'a de près ou de loin accompagné dans ces trois années : Didou, Mauricette, Richard, Martine et les autres. Enfin, je remercie tous ceux et toutes celles qui ont fait que ces trois années à l'institut sont si vite passées.

Je tiens également à remercier L. Monconduit, M.-L. Doublet et M.-P. Bichat pour nous avoir fourni les échantillons de  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  ainsi que pour leur aide dans l'étude de ces composés.

J'ai été très honoré que C. Colliex, L. Reining et V. Serin acceptent de constituer le jury de cette thèse et je les remercie pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de ce manuscrit et pour leurs commentaires.

Si ce travail constitue une sorte de passage à l'âge adulte dans ma vie de chercheur, il arrive à la suite d'une adolescence épanouie. Pour cela je tiens exprimer toute ma gratitude à L. Calmels et V. Serin qui, par leur encadrement durant mon stage de DEA au CEMES, m'ont donné goût à la recherche. Je veux aussi remercier P. Senet, professeur à l'université de Bourgogne, qui, grâce à son cours de physique du solide de maîtrise, a suscité en moi cet intérêt pour la physique de la matière condensée.

Enfin, tout ceci ne serait **rien** sans mon entourage. Mes parents, Marie-Laure et Pascal, mon frère, Benjamin, m'ont plus que porté pendant ces 25 premières années et ce travail en est un témoignage. Je pense également aux dijonnais avec certains desquels j'ai partagé mes premiers émois scientifiques. Emilie, Lionel, Paquit ' et Rémi, je crois qu'un « merci » serait vraiment peu de chose ... et pour tout ceci et pour tout le reste mes pensées vont à Vanessa.

V. Mauchamp





## Notations

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans cette thèse sont listées ci-dessous

$\vec{r}$	vecteur position
$\vec{p}$	vecteur impulsion
$s$	variable de spin
$t$	variable de temps
$\vec{K}$	vecteur d'onde
$\vec{k}$	point de la première zone de Brillouin
$\vec{G}$	vecteur du réseau réciproque
$\vec{q}$	moment transféré
$\lambda$	longueur d'onde
$E$	énergie
$\hat{H}$	hamiltonien d'un système
$\hat{T}$	opérateur d'énergie cinétique
$V$	potentiel
$V_{ext}$	potentiel externe agissant sur un système électronique
$V_C$	potentiel coulombien
$V_{xc}$	potentiel d'échange et corrélation
$\Psi$	fonction d'onde exacte d'un système à N particules
$\psi$	fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules
$\varphi_i$	fonction d'onde monoparticulaire relative à la particule $i$ (orbitale de Kohn-Scham)
$\varepsilon_i$	valeur propre correspondant à la fonction propre $\varphi_i$
$v_l$	partie radiale de la fonction d'onde
$Y_l^m$	harmonique sphérique
$\rho$	densité électronique d'un système
$\chi^0(\vec{q}, \omega)$	fonction de réponse densité-densité / polarisabilité de particules indépendantes
$\varepsilon(\vec{q}, \omega)$ ou $\varepsilon(E)$	fonction diélectrique d'un système
$\varepsilon_1(\vec{q}, \omega)$ ou $\varepsilon_1(E)$	partie réelle de la fonction diélectrique d'un système
$\varepsilon_2(\vec{q}, \omega)$ ou $\varepsilon_2(E)$	partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un système
$S(\vec{q}, \omega)$	facteur de structure dynamique
$\sigma$	section efficace de diffusion
$\Omega$	angle solide

$\vec{P}$	densité de polarisabilité d'un système
$\vec{\xi}$	champ électrique
$\vec{\nabla}$	opérateur gradient : $\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes)
$\Delta$	opérateur Laplacien : $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ (en coordonnées cartésiennes)

### Quelques constantes

$h$	constante de Planck : $6,626\ 18(4).10^{-34}$ J.s $\left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$
$m_e$	masse de l'électron : $9,109\ 53(5).10^{-31}$ kg
$e$	charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5).10^{-19}$ Coulomb
$a_0$	rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5).10^{-10}$ m
$c$	vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s <sup>-1</sup>

### Indices et exposants

$e$	relatif aux électrons
$\alpha, \beta$	relatif aux noyaux
$N$	nombre de particules
$n$	indice de bande
$cl$	particule classique
$G.S$	relatif à l'état fondamental
$F$	relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi
$T.F$	relatif au modèle de Thomas et Fermi
$H.K$	relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn
$K.S$	relatif à la théorie de Kohn et Sham
$A.E$	grandeur obtenue par un calcul tous électrons (« All Electron »)
$P.P$	relatif à une méthode pseudo-potentiel
$LFE$	prenant en compte les effets de champs locaux
$RPA$	grandeur calculée dans l'approximation des phases aléatoires (Random Phase Approximation)
$^0$	grandeur calculée pour des particules indépendantes

# **Table des matières**



<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Bases théoriques</i>	9
<b>I Fonction d'onde et équation de Schrödinger</b>	<b>11</b>
I.1 La fonction d'onde.....	11
I.2 L'équation de Schrödinger .....	14
I.3 Simplification de l'équation de Schrödinger : les approximations.....	16
I.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	16
I.3.2 Définition de la loi variationnelle.....	17
I.3.3 Définition de l'approximation orbitale (ou orbitaire).....	19
<b>II Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	<b>19</b>
II.1 Préambule : le modèle de Thomas-Fermi .....	20
II.2 La DFT selon Hohenberg, Kohn et Sham .....	22
II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
II.2.2 Equations de Kohn et Sham (K-S) .....	23
II.2.3 Interprétation des valeurs propres de K-S.....	27
<b>III Simulations de seuils d'absorption, calcul de la fonction de perte d'énergie</b>	<b>31</b>
III.1 Excitation d'un niveau de cœur : théorie de Bethe.....	33
III.1.1 Formalisme .....	33
III.1.2 Généralisation au solide et interprétation simple .....	36
III.2 Formalisme diélectrique .....	39
III.2.1 Point de départ : approche macroscopique.....	39
III.2.2 Calcul de la fonction diélectrique.....	42
<b>IV WIEN2k / ABINIT : 2 approches</b>	<b>45</b>
IV.1 Introduction.....	45
IV.2 De l'approche APW aux approches (F)LAPW et APW+lo : WIEN2k.....	49
IV.3 Approche pseudo-potentiel : ABINIT/DP .....	53

<b>Conclusion</b>	<b>56</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>58</b>
<i>Chapitre II : Considérations expérimentales</i>	<i>65</i>
<b>I La perte d'énergie</b>	<b>67</b>
I.1 Principe et applications.....	67
I.2 Appareillage.....	73
I.2.1 Le microscope.....	73
I.2.2 Le spectromètre.....	75
I.2.3 Couplage des deux appareils.....	78
<b>II Présentation, préparation et observation des échantillons</b>	<b>81</b>
II.1 Les matériaux pour batteries au lithium .....	81
II.1.1 Un petit mot sur les batteries.....	81
II.1.2 Les matériaux pour batteries : composés d'intercalation .....	83
II.2 Préparation des échantillons .....	85
II.2.1 Synthèse et stockage.....	85
II.2.2 Préparation des échantillons .....	85
II.3 Enregistrement des spectres EELS .....	88
II.3.1 Contrôle de l'oxydation .....	88
II.3.2 Enregistrement des spectres .....	90
<b>III Traitement des spectres</b>	<b>92</b>
III.1 La déconvolution .....	92
III.2 Soustraction du fond continu .....	94
<b>Conclusion</b>	<b>98</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>99</b>

## Chapitre III : Simulation du seuil K du Lithium 103

<b>I</b>	<b>Calcul de <math>S^0(\vec{q}, \omega)</math> pour le seuil K du lithium</b>	<b>105</b>
I.1	Description des états 1s du lithium pour le calcul de $S^0(\vec{q}, \omega)$ .....	105
I.2	Calcul d'un terme non-physique dans $S^0(\vec{q}, \omega)$ : le terme monopolaire.....	110
I.3	Traitement du trou de cœur : exemple de Li <sub>2</sub> O .....	116
<b>II</b>	<b>Effets de champs locaux au seuil K du lithium</b>	<b>119</b>
II.1	Généralités .....	119
II.2	Validation des pseudo-potentiels utilisés.....	121
II.3	Effets de champs locaux au seuil K du lithium .....	123
II.4	Effets de champs locaux sur les spectres de pertes faibles de Li <sub>2</sub> O et LiF.....	127
<b>III</b>	<b>Effets d'écrantage au seuil K du lithium</b>	<b>131</b>
III.1	Des particules indépendantes à la prise en compte de l'écrantage .....	131
III.2	Influence du seuil M <sub>2,3</sub> du manganèse sur le seuil K du lithium dans LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ...	133
III.3	Analyse des effets d'écrantage pour d'autres matériaux .....	137
	<b>Conclusion</b>	<b>143</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>146</b>

## Chapitre IV : Application aux composés Li<sub>x</sub>TiP<sub>4</sub> et détermination des sites d'insertion du lithium 149

<b>I</b>	<b>Présentation des composés Li<sub>x</sub>TiP<sub>4</sub></b>	<b>151</b>
I.1	Pourquoi ces composés ? .....	151
I.2	Description structurale et propriétés électrochimiques.....	153
I.3	Structure électronique des phases Li <sub>x</sub> TiP <sub>4</sub> .....	155

<b>II Etude au seuil K du lithium</b>	<b>157</b>
II.1 Hypothèses et paramètres de calcul .....	158
II.2 Mise en évidence de signatures spectroscopiques caractéristiques de la symétrie des sites d'insertion du lithium : cas de $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ .....	160
II.2.1 Analyse préliminaire de la DOS $p$ du lithium.....	160
II.2.2 Comparaison entre simulation et expérience .....	164
II.2.3 Analyse du pic A et du massif C.....	166
II.2.4 Analyse du pic B.....	169
II.3 Etude des phases hautement lithiées.....	172
II.3.1 Composés $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$ et $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$ .....	172
a Détermination des sites d'insertion du lithium dans $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$ .....	172
b Comparaison des spectres obtenus sur $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$ et $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$ .....	173
II.3.2 $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$ .....	175
 <b>Conclusion</b>	 <b>176</b>
 <b>Bibliographie</b>	 <b>178</b>
 <i>Conclusion générale</i>	 <i>179</i>
 <b>Annexe I : Fonctions propres de l'atome d'hydrogène</b>	 <b>189</b>
<b>Annexe II : Modèles simples permettant l'interprétation de la fonction diélectrique</b>	<b>193</b>
<b>Annexe III : Génération du pseudo-potentiel du lithium</b>	<b>199</b>
<b>Annexe IV : Structures des différents composés étudiés dans cette thèse</b>	<b>203</b>
<b>Annexe V : Energies des seuils K du lithium obtenus dans les différents composés étudiés</b>	<b>209</b>
 <b>Liste des publications</b>	 <b>213</b>

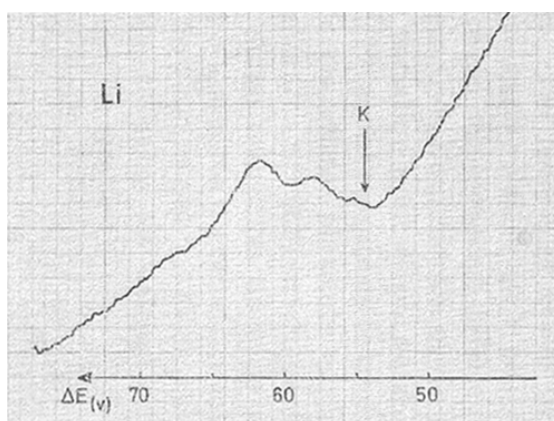


# **Introduction générale**



## Introduction

L'une des premières observations par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Electron Energy-Loss Spectroscopy : EELS) du seuil K du lithium, sous sa forme métallique, a été réalisée par C. Colliex et B. Jouffrey en 1972 (figure 1);<sup>1</sup> depuis, ce seuil n'a cessé d'être étudié. Dans des isolants tels que LiF, il a servi, et sert encore, de modèle pour la compréhension des interactions complexes entre électron excité et trou de cœur.<sup>2,3,4</sup> Sous sa forme métallique, l'allure piquée des structures proches du seuil (Electron Energy-Loss Near Edge Structures : ELNES) a suscité de nombreuses interrogations<sup>5</sup> et l'étude des pertes faibles a fourni des sujets de recherche variés aux physiciens du solide. Que ce soit pour comprendre la dispersion négative de la largeur du plasmon,<sup>6</sup> ou les purs effets du solide que sont les états collectifs de bords de zone<sup>7</sup> et plus récemment les effets de champs locaux,<sup>8</sup> le lithium s'est révélé être une grande source d'inspiration.



**Fig 1** : Relevé microdensitométrique du spectre de pertes d'énergie caractéristique de l'excitation du niveau K du lithium.<sup>1</sup>

Au-delà de ces aspects théoriques, cet élément, de par ses propriétés intrinsèques (c'est le plus léger et le plus réducteur des métaux), est au cœur du fonctionnement des accumulateurs chimiques que sont les batteries au lithium. Paradoxalement, malgré ce rôle central, très peu d'études spectroscopiques réalisées sur les électrodes de ces batteries se rapportent au seuil K du lithium : nous en avons trouvé en tout et pour tout trois dans la littérature.<sup>9,10,11</sup> En effet la plupart des travaux portant sur les matériaux pour batteries au lithium, qu'ils s'appuient sur l'absorption des rayons X (XAS) ou l'EELS, sont focalisés sur les seuils de pertes de cœur des métaux de transition ou des anions constitutifs des électrodes.

L'intérêt de ces expériences consiste à étudier les transferts de charges induits, au sein de ces matériaux, par l'insertion ou la désinsertion du lithium.<sup>12,13,10</sup> En marge de ces études, certains travaux basés sur la diffraction des rayons X<sup>14</sup> ou les calculs *ab initio*<sup>15,16,17</sup> ont montré la pertinence d'une étude du lithium, notamment dans la description complète des électrodes de batteries. D'autre part, l'analyse des signaux de résonance magnétique nucléaire (RMN) du <sup>6</sup>Li et du <sup>7</sup>Li dans les composés pour électrodes positives que sont les spinelles LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ont permis de corrélérer les déplacements de pics à des variations de degré d'oxydation du manganèse dans ces structures ou à des déformations de la structure elle-même.<sup>18</sup>

Ce travail de thèse s'inscrit dans cet esprit de vouloir extraire un lot pertinent d'informations sur les matériaux pour électrodes de batterie par l'étude du lithium, et ceci grâce à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

A cet égard, les avantages de cette technique sont multiples : la section efficace de diffusion pour les seuils à basse énergie est très supérieure à celle des techniques photoniques, elle ne requiert pas d'échantillons bien cristallisés (ce qui pour l'analyse de matériaux ayant fonctionné en batterie est un atout considérable) et enfin les phénomènes physiques inhérents à ce type de spectroscopie sont bien connus, ce qui a permis le développement de codes de simulation de spectres EELS très performants. Cet aspect théorique est primordial. En effet, les niveaux électroniques des atomes de lithium insérés dans des composés aussi complexes que ceux que nous avons étudiés (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiFePO<sub>4</sub> et les phases Li<sub>x</sub>TiP<sub>4</sub>) sont fortement dépendants de la structure électronique de la matrice hôte. Ainsi, les méthodes d'analyse classiques de seuils dites « d'empreintes digitales », qui consistent à comparer le seuil de l'élément étudié à des références obtenues dans des matériaux connus,<sup>19,20</sup> sont en général inapplicables dans le cas du lithium, comme en témoigne la très grande diversité des seuils obtenus dans cette thèse. Nous nous sommes donc tournés vers l'outil théorique.

Une part importante de ce travail a ainsi consisté à simuler les structures ELNES au seuil K du lithium dans divers composés, que ce soit des composés modèles tels que Li, Li<sub>2</sub>O ou LiF ou des composés avec un fort potentiel d'application en tant qu'électrodes de batteries au lithium. Ces simulations, appuyées par des calculs de structures électroniques, ont ensuite permis une interprétation fiable et précise des spectres expérimentaux. Par ailleurs, la nécessité de simuler aussi précisément que possible les structures ELNES au seuil K du lithium nous a permis de mettre en évidence des phénomènes intéressants d'un point de vue fondamental. Tous les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT).<sup>21</sup>

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier, après de brefs rappels de mécanique quantique, nous présentons la DFT et insistons particulièrement sur la signification des valeurs propres de Kohn-Sham.<sup>22</sup> Nous explicitons ensuite, dans ce même chapitre, les deux théories utilisées pour simuler les spectres expérimentaux : la théorie de Bethe donnant l'expression du facteur de structure dynamique,<sup>23</sup> et le calcul de la fonction diélectrique donnant accès à la fonction de perte d'énergie.<sup>24</sup> Les diverses approximations inhérentes à ces deux théories sont expliquées. Cette étude nous a paru nécessaire puisque la majorité des ouvrages de la littérature traitent explicitement de l'une ou l'autre de ces deux approches, les comparaisons entre les deux étant rares. Nous concluons ce chapitre par un aperçu des codes de calculs utilisés : WIEN2k (code tous électrons)<sup>25</sup> et ABINIT/DP (codes basés sur une approche pseudo-potentiel).<sup>26,27</sup>

Le deuxième chapitre aborde les aspects expérimentaux de ce travail. Nous décrivons tout d'abord l'appareillage utilisé puis présentons les divers composés étudiés. Nous insistons sur la sensibilité de ces composés à l'oxydation et détaillons les protocoles utilisés pour leur préparation et leur observation au microscope. Enfin, nous abordons le traitement des spectres obtenus. Cette dernière étape est très importante pour obtenir des comparaisons fiables entre spectres expérimentaux et simulés.

A la lumière du premier chapitre, le troisième traite la simulation du seuil K du lithium. Les difficultés inhérentes à la nature semi-cœur des états 1s du lithium dans le calcul du facteur de structure dynamique, donné par WIEN2k, seront discutées, avant de montrer qu'il est possible de simuler l'effet du trou de cœur de façon très satisfaisante sur un isolant tel que Li<sub>2</sub>O. Nous étudierons ensuite l'influence des effets de champs locaux sur les spectres de perte d'énergie de composés simples tels que Li, Li<sub>2</sub>O et LiF et montrerons que, contrairement aux transitions  $2s \rightarrow p$  des atomes d'oxygène et de fluor, le seuil K du lithium est très peu affecté par ce type d'effets. Enfin, les effets d'écrantage au seuil K du lithium, dus à sa superposition à certains seuils M<sub>2,3</sub> de métaux de transition, seront mis en évidence, montrant ainsi la distinction entre les facteurs de structures dynamiques calculés dans l'approximation des particules indépendantes et celle des phases aléatoires (RPA). Ces effets nous intéressent tout particulièrement puisqu'un grand nombre de matériaux pour électrodes de batteries sont à base de métaux de transition.

Dans la dernière partie, nous appliquons les conclusions tirées du chapitre précédent à l'étude systématique du seuil K du lithium dans une famille de composés de formulation Li<sub>x</sub>TiP<sub>4</sub> ( $2 < x < 11$ ). Ces composés présentent en effet des propriétés électrochimiques très intéressantes, ce qui en fait de bons candidats comme matériaux pour électrodes négatives.

Notre étude a eu pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes électrochimiques complexes, se déroulant à bas taux de lithiation dans ces composés, par la détermination des sites d'insertion du lithium en fonction de la composition de l'électrode. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence la sensibilité du seuil K du lithium à la nature monophasée ou biphasée du matériau.

Ce travail se positionne dans une démarche globale visant, à moyen terme, à utiliser abondamment la spectroscopie de perte d'énergie des électrons pour caractériser le comportement du lithium dans les matériaux pour batteries. Néanmoins, il nous est apparu très vite indispensable de déterminer des outils performants et fiables d'interprétations des résultats expérimentaux. C'est dans cette double démarche confrontant l'expérience et la théorie que s'inscrivent les résultats que nous allons présenter.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> C. Colliex and B. Jouffrey, Philosophical Magazine B **25**, 491 (1972).
- <sup>2</sup> W. Gudat, C. Kunz, and H. Pertersen, Phys. Rev. Lett. **32**, 1370 (1974).
- <sup>3</sup> M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **81**, 2312 (1998).
- <sup>4</sup> E. L. Shirley, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **137-140**, 579 (2004).
- <sup>5</sup> A. J. McAlister, Phys. Rev. **186**, 595 (1969).
- <sup>6</sup> K. Karlsson and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **52**, 4823 (1995).
- <sup>7</sup> K. Sturm and L. E. Oliveira, Phys. Rev. B **40**, 3672 (1989).
- <sup>8</sup> Y.-G. Jin and K. J. Chang, Phys. Rev. B **59**, 14841 (1999).
- <sup>9</sup> A. Hightower, C. C. Ahn, and B. Fultz, Appl. Phys. Lett. **77**, 238 (2000).
- <sup>10</sup> J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, et al., J. Phys. Chem. B **107**, 2887 (2003).
- <sup>11</sup> M. A. Señarís-Rodríguez, H. Gu, C. Colliex et al., J. Phys. Chem. Solids **58**, 597 (1997).
- <sup>12</sup> N. Bourgeon-Martin, Etudes électrochimiques de  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  intérêt des spectroscopie d'absorption des rayons X et de photoélectrons X - thèse de doctorat, Université de Nantes (2003).
- <sup>13</sup> J. Graetz, A. Hightower, C. C. Ahn, et al., J. Phys. Chem. B **106**, 1286 (2002).
- <sup>14</sup> L. A. Picciotto, K. T. Adendorf, D. C. Liles, et al., Solid States Ionics **62**, 297 (1993).
- <sup>15</sup> R. Benedek, M. M. Thackeray, and L. H. Yang, Phys. Rev. B **56**, 10707 (1997).
- <sup>16</sup> R. Benedek, M. M. Thackeray, and L. H. Yang, Phys. Rev. B **60**, 6335 (1999).
- <sup>17</sup> D. Morgan, G. Ceder, M. Y. Saïdi, et al., Chem. Mater. **14**, 4684 (2002).
- <sup>18</sup> Y. J. Lee, F. Wang, and C. Grey, J. Am. Chem. Soc. **120**, 12601 (1998).
- <sup>19</sup> P. L. Hansen, R. Brydson, D. W. McComb, et al., Microsc. Microanal. Microstruct. **5**, 173 (1995).
- <sup>20</sup> N. Brun, C. Colliex, J. Rivory, et al., Microsc. Microanal. Microstruct. **7**, 161 (1996).
- <sup>21</sup> R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science Publication, 1989).
- <sup>22</sup> W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- <sup>23</sup> M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).
- <sup>24</sup> R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum Press, New York, 1996).

- <sup>25</sup> P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Schwarz K., Techn. Universität Wien, Austria, 2001).
- <sup>26</sup> X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, et al., *Computational Materials Science* **25**, 478 (2002).
- <sup>27</sup> V. Olevano, L. Reining, and F. Sottile,  
<http://theory.lsi.polytechnique.fr/codes/dp/dp.html> (1998).



# **Chapitre I :**

## **Bases théoriques**



# Chapitre I : Bases Théoriques

Ce premier chapitre a pour but de poser les bases théoriques nécessaires à la compréhension du manuscrit. En effet, notre travail étant basé sur la comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues par le calcul, il est important de connaître les diverses théories que nous avons utilisées ainsi que les approximations liées à celles-ci. Ainsi, nous donnons succinctement dans une première partie quelques notions de mécanique quantique nécessaires à l'appréhension du concept de fonction d'onde. Dans un deuxième temps, nous exposons la théorie sur laquelle sont basés tous les calculs de structures électroniques de cette thèse : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Etant concernés par l'analyse de signatures spectroscopiques, nous insisterons tout particulièrement sur l'interprétation possible des valeurs propres de Kohn et Sham en terme d'énergies d'excitations. La troisième partie constitue le nœud de ce chapitre puisqu'elle aborde les deux approches que nous avons utilisées pour simuler le seuil K du lithium : la théorie de Bethe et l'approche diélectrique. Les différentes approximations inhérentes à chacune d'elles ainsi que leurs points communs sont soulignés. Enfin, dans une dernière partie, nous décrivons les codes de calculs qui nous ont permis de mettre ces théories en œuvre : WIEN2k et ABINIT/DP.

## ***I. Fonction d'onde et équation de Schrödinger***

### ***I.1 La fonction d'onde***

C'est en s'inspirant des travaux de Planck portant sur la quantification de l'énergie du rayonnement électromagnétique du corps noir que Bohr propose en 1913 la quantification des niveaux énergétiques des atomes. Cette alternative au modèle classique de Rutherford<sup>1</sup> permet d'interpréter les spectres d'émission d'atomes ou de molécules et donne naissance à « l'ancienne théorie des quantas ». La notion de trajectoire n'est pas encore abandonnée et les électrons sont décrits par des orbites dont les énergies correspondent aux valeurs expérimentales mesurées. Ce n'est que plus tard, en 1923, que de Broglie démontre le caractère ondulatoire des corps matériels.<sup>2</sup> Il étend la notion de « dualité onde-corpuscule », admise pour les photons, à tout les corps. Cette double description de la matière, nécessaire à l'explication des expériences de diffraction des électrons par exemple, est symbolisée par la relation :

$$[I.1] \quad \lambda = \frac{h}{|\vec{p}|}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée à un corpuscule d'impulsion  $\vec{p}$  via la constante de Planck  $h$ . C'est précisément l'ordre de grandeur de  $h$  qui implique que la quantification de l'énergie et le caractère ondulatoire de la matière ne se manifestent qu'à des échelles nanométriques (dans l'expression [I.1],  $\lambda$  ne devient non négligeable que pour des particules ayant des masses extrêmement faibles). Dans la suite de ce chapitre, nous rencontrerons aussi la constante  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ .

La description de systèmes physiques à l'échelle atomique requiert donc un formalisme rendant compte de ce caractère ondulatoire de la matière. Ainsi, les systèmes étudiés dans cette thèse seront décrits grâce à leur fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, s_1 \dots s_N, t)$ . Cette fonction des coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , de spin  $s_i$  des  $N$  particules formant le système et du temps, caractérise l'état du système à l'instant  $t$ . Elle en détermine par là même toutes les propriétés physico-chimiques et peut être interprétée comme une amplitude de probabilité de présence, à l'instant  $t$ , des  $N$  particules de spin  $s_i$  aux différentes positions  $\vec{r}_i$ . Dans le cas simple où le système est formé d'une seule particule et en omettant désormais la variable de spin, l'équation [I.2] :<sup>3</sup>

$$[I.2] \quad dP(\vec{r}, t) = C |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r}$$

donne la probabilité de trouver cette particule à l'instant  $t$  dans un volume élémentaire  $d^3\vec{r}$ .  $C$  est une constante de normalisation. La notion classique de trajectoire d'une particule est totalement abandonnée au profit d'une interprétation probabiliste de sa position.

Définie comme précédemment, la fonction d'onde doit remplir un certain nombre de conditions :<sup>1,3</sup>

- (i) être de carré sommable. Ceci découle directement de l'équation [I.2] puisque la probabilité de trouver la particule sur tout l'espace doit être égale à 1 :

$$[I.3] \quad \int_{\text{tout l'espace}} dP(\vec{r}, t) = \int_{\text{tout l'espace}} C |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1 \quad (\text{la constante } C \text{ est souvent prise égale à } 1)$$

- (ii) respecter la périodicité des systèmes étudiés. Ainsi pour les systèmes périodiques, le formalisme des fonctions de Bloch sera utilisé (on considère ici le cas stationnaire) :<sup>4,5</sup>

$$[I.4] \quad \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

où  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau de Bravais du système,<sup>4</sup> et  $\vec{k}$  un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin de l'espace réciproque associé.  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  est une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais. L'indice «  $n$  » est un indice de bande qui, associé à  $\vec{k}$ , détermine complètement la fonction d'onde (nous reviendrons en détail sur ce point au paragraphe IV.1).<sup>4,5</sup>

- (iii) posséder les propriétés d'antisymétrie associées aux systèmes fermioniques quand elle décrit un système d'électrons ; ceci s'exprime en notation de Dirac de la façon suivante :<sup>6</sup>

$$[I.5] \quad P_{21}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$$

où  $P_{21}$  est l'opérateur de permutation des fermions 1 et 2 dans la fonction d'onde  $|\Psi\rangle$  ; appliqué à celle-ci, il en inverse le signe.

Un système quantique est donc totalement déterminé par sa fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, t)$ . Le calcul de celle-ci est loin d'être trivial et demande la résolution de l'équation de Schrödinger.

## I.2 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger a été obtenue en adaptant la fonction de Hamilton liée à une particule classique soumise à un potentiel  $V(\vec{r}_{cl})$  à la description de particules de nature ondulatoire.<sup>7,8,9,10</sup> La fonction de Hamilton classique est donnée par :

$$[I.6] \quad E_{cl} = H(\vec{r}_{cl}, \vec{p}_{cl}) = \frac{p_{cl}^2}{2m} + V(\vec{r}_{cl})$$

où  $E_{cl}$  est l'énergie de la particule,  $m$  sa masse,  $\vec{p}_{cl}$  sa quantité de mouvement et  $\vec{r}_{cl}$  son vecteur position.

En appliquant les principes de correspondance entre grandeurs classiques et opérateurs quantiques donnés par :<sup>3</sup>

$$[I.7] \quad E_{cl} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{ et } \vec{p}_{cl} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (\vec{\nabla} \text{ désigne l'opérateur gradient})$$

on obtient l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Celle-ci, appliquée à  $\Psi(\vec{r}, t)$ , donne :

$$[I.8] \quad i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t)$$

$\Delta = \nabla^2$  est l'opérateur Laplacien écrit en coordonnées cartésiennes. Cette équation est couramment écrite

$$[I.9] \quad i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t)$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du système considéré. Lorsque  $\hat{H}$  ne dépend pas du temps, donc quand  $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$ , on montre que la fonction d'onde prend la forme :<sup>3</sup>

$$[I.10] \quad \Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-i \frac{E.t}{\hbar}}$$

$E$  est alors l'énergie correspondant à l'état  $\psi(\vec{r})$  qui est déterminé par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$[I.11] \quad \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

Dans cette fonction, l'hamiltonien  $\hat{H}$  est une grandeur essentielle puisqu'il contient toutes les informations relatives au système étudié (énergie cinétique, potentielle, ...) et permet donc le calcul de sa fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$ .

Pour un système constitué de  $N$  électrons et  $K$  noyaux, il prend la forme suivante :

$$[I.12] \quad \hat{H} = \hat{T}^e + \hat{T}^\alpha + V_{\alpha/e} + V_{e/e} + V_{\alpha/\alpha}$$

Les différents termes du membre de droite désignent successivement l'opérateur d'énergie cinétique lié aux électrons, l'opérateur d'énergie cinétique lié aux noyaux, le potentiel d'interaction entre électrons et noyaux (potentiel coulombien attractif), le potentiel d'interaction entre les électrons (potentiel coulombien répulsif) et le potentiel d'interaction entre noyaux (potentiel coulombien répulsif). De manière plus explicite, cet hamiltonien s'exprime de la façon suivante en unités atomiques :

$$[I.13] \quad \hat{H}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_i \dots \vec{p}_N; \vec{R}_1 \dots \vec{R}_\alpha \dots \vec{R}_K; \vec{P}_1 \dots \vec{P}_\alpha \dots \vec{P}_K) = \\ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_e} p_i^2 + \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_\alpha} P_\alpha^2 - e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + e^2 \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + e^2 \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq K} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

où  $\vec{r}_i$  et  $\vec{R}_\alpha$  désignent les vecteurs positions des électrons et noyaux respectivement,  $\vec{p}_i$  et  $\vec{P}_\alpha$  leurs vecteurs impulsions,  $m_e$  et  $M_\alpha$  leurs masses,  $e$  la charge élémentaire et  $e.Z_{\alpha,\beta}$  la charge des noyaux. En vertu des relations de correspondances données en [I.7], cet hamiltonien peut s'exprimer sous forme d'une équation aux dérivées partielles donnée par :

$$[I.14] \quad \hat{H}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_i \dots \vec{p}_N; \vec{R}_1 \dots \vec{R}_\alpha \dots \vec{R}_K; \vec{P}_1 \dots \vec{P}_\alpha \dots \vec{P}_K) = \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha - e^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + e^2 \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + e^2 \sum_{1 \leq \alpha < \beta \leq K} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

Cette équation est extrêmement compliquée et en pratique impossible à résoudre, notamment du fait des interactions mutuelles entre électrons. En effet, celles-ci empêchent toute simplification de la fonction d'onde globale  $\psi(\vec{r})$  en produit de fonctions d'ondes mono-électroniques, le mouvement de chaque électron étant corrélé à celui des autres. Ainsi, les seuls systèmes pour lesquels l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement sont les systèmes mono-électroniques, autrement appelés « système hydrogénoïdes »<sup>3</sup> (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, ...). La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène est par ailleurs un atout primordial puisque les fonctions d'ondes ainsi calculées servent de fonctions de bases pour le calcul approché de structure électronique de systèmes bien plus complexes (nous verrons ceci dans la deuxième partie de ce chapitre). Le cas de l'atome d'hydrogène est donc traité explicitement en Annexe I.

Pour traiter tous les systèmes comportant plus d'un électron, l'équation de Schrödinger donnée sous sa forme [I.11] avec l'hamiltonien [I.14] ne peut être résolue de façon exacte. Il faut en pratique la simplifier en se plaçant dans le cadre de différentes approximations qui font l'objet du paragraphe suivant.<sup>11</sup>

### ***1.3 Simplifications de l'équation de Schrödinger : les approximations***

#### ***1.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer***

Cette approximation est basée sur l'observation suivante : l'électron est une particule beaucoup plus légère que n'importe quel noyau.<sup>12,13</sup> Il est par exemple 1836 fois moins lourd que le proton H<sup>+</sup> qui est le plus léger des atomes et ions. Dès lors, pour la physique et les énergies qui nous intéressent, les noyaux peuvent être considérés comme des particules figées par rapport aux électrons et leur mouvement comme nul. Ceci revient à dire que tout système composé de noyaux et d'électrons peut être vu comme étant formé de noyaux quasiment fixes dans l'espace, créant un champ électrostatique dans lequel se meuvent rapidement les électrons. L'équation de Schrödinger se simplifie alors à deux niveaux :

- (i) à condition que la géométrie de la structure soit conservée, le terme de répulsion internucléaire  $V_{\alpha/\alpha}$  peut être considéré comme constant. L'avantage de ceci réside dans le fait que l'ajout d'une constante à un opérateur n'a pas d'effet sur ses fonctions propres. En cas de changement de géométrie, ce terme doit être réévalué.
- (ii) puisque la vitesse des noyaux est nulle, il en est de même pour leur impulsion et leur énergie cinétique :



$$[I.15] \quad \vec{P}_\alpha = M_\alpha \vec{v} = \vec{0}$$

$$[I.16] \quad T^\alpha = \frac{1}{2} M_\alpha v^2 = \vec{0}$$

Grâce à cette première approximation, il est possible de passer d'un problème initial à N+K particules au problème plus simple de N électrons subissant le potentiel électrostatique « externe » -  $V_{ext}$  - des noyaux. On sépare ainsi les degrés de liberté électroniques et nucléaires en découplant la fonction d'onde nucléaire de la fonction d'onde électronique :

$$[I.17] \quad \psi = \psi^e \times \psi^\alpha$$

Dans le cadre de calculs de structures électroniques, une nouvelle approximation consiste à traiter les noyaux comme des particules classiques. Les effets quantiques se limitent alors à la seule fonction d'onde électronique  $\psi^e$ . L'hamiltonien total [I.12] peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant :

$$[I.18] \quad \hat{H}^e = \hat{T}^e + V_{e/e} + V_{e/\alpha} = \hat{T}^e + V_{e/e} + V_{ext}$$

### ***I.3.2 Définition de la loi variationnelle***

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, le système n'est décrit que par l'opérateur hamiltonien électronique. L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$[I.19] \quad \hat{H}^e \psi^e = E^e \psi^e$$

Dans cette expression,  $E^e$  est l'énergie correspondant à l'état quantique  $\psi^e(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N)$  décrivant le système des N électrons plongés dans le potentiel des noyaux. Dans la suite, les exposants  $e$  ne seront plus utilisés étant donné que l'on se placera toujours dans le cadre de cette approximation. On peut déduire aisément de [I.19] que l'énergie du système s'exprime sous la forme de la fonctionnelle suivante :

$$[I.20] \quad E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

où la notation de Dirac a été adoptée.<sup>3,1</sup>

D'après le principe selon lequel un système tend à minimiser son énergie totale, l'énergie  $E$  relative à un état  $\psi$  quelconque est supérieure ou égale à l'énergie  $E_{G.S}$  correspondant à l'état fondamental  $\psi_{G.S}$  (pour « Ground State ») du système. Ceci nous conduit à l'inégalité suivante :

$$[I.21] \quad E[\psi] \geq E_{G.S}$$

Autrement dit, l'énergie calculée à partir d'une fonction d'onde  $\psi$  quelconque du système est supérieure à l'énergie vraie de l'état fondamental du système :<sup>14</sup>

$$[I.22] \quad E[\psi_{G.S}] = E_{G.S} = \min_{\psi}(E[\psi])$$

On entrevoit ici une méthode pour déterminer l'état fondamental d'un système donné. En appliquant le principe variationnel qui consiste à minimiser l'énergie totale par rapport à la fonction d'onde ([I.22]), il est possible de déterminer les  $E_{G.S}$  et  $\psi_{G.S}$  exacts. On s'intéresse donc plus ici à résoudre l'équation :<sup>14</sup>

$$[I.23] \quad \frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$$

que l'équation de Schrödinger sous sa forme [I.19]. L'application de la loi variationnelle permet en théorie de calculer  $\psi_{G.S}$  et  $E_{G.S}$  pour n'importe quel système composé d'électrons et de noyaux.

Cependant la fonction  $\psi_{G.S}$  sous sa forme exacte est un outil mathématique beaucoup trop complexe à manipuler (c'est une fonction de  $3N$  variables avec  $N \rightarrow \infty$ ) et on peut dans la pratique la simplifier grâce à l'approximation orbitale.

### ***I.3.3 Définition de l'approximation orbitale (ou orbitaire)***

Dans tout système à  $N$  électrons, le mouvement d'un électron est lié aux mouvements des  $N-1$  autres via le potentiel d'interaction  $V_{e/e}$ . Pour pouvoir progresser dans la résolution de l'équation de Schrödinger, il nous faut procéder à une approximation supplémentaire qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par un produit de fonctions d'onde monoélectroniques. Dans cette approximation dite « orbitale », les électrons sont traités comme des particules indépendantes baignant dans un potentiel qui comporte une composante champ moyen censée reproduire la présence des autres électrons. Cette approximation se traduit de manière différente selon la méthode choisie pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Pour résoudre de tels systèmes à  $N$  particules, il existe principalement deux grands types de méthodes :

- (i) la méthode Hartree-Fock (HF) et ses « descendantes », les méthodes « post-HF ». Ces méthodes sont principalement utilisées dans le cadre de la chimie quantique et ne seront pas discutées ici. Le lecteur intéressé pourra se référer à l'ouvrage de Szabo.<sup>13</sup>
- (ii) les méthodes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ont été développées dans le but de traiter des problèmes contenant un grand nombre de particules et sont donc particulièrement adaptées à l'étude des solides.<sup>14</sup>

Les calculs présentés dans cette thèse sont basés sur la DFT, la description de cette deuxième famille de méthodes faisant l'objet de la prochaine partie de ce chapitre. En outre, nos calculs ont aussi été réalisés dans le cadre des deux approximations énoncées précédemment.

## ***II. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)***

L'intérêt de la DFT est de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en plaçant la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  au centre du calcul. Cette quantité est définie de la façon suivante :<sup>14</sup>

$$[I.24] \quad \rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int \underbrace{\psi^*}_{\text{tout l'espace}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \underbrace{\psi}_{\text{tout l'espace}}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

où les points de suspension désignent les  $N-3$  intégrales relatives aux variables  $\vec{r}_3 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_{N-1}$ . Cette expression est directement liée au nombre de particules du système par :

$$[I.25] \quad N = \int_{\substack{\text{tout} \\ \text{l'espace}}} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

L'ingéniosité de cette approche est ainsi de passer du calcul d'une fonction à  $3N$  variables -  $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  - au calcul d'une fonction beaucoup plus simple à 3 variables -  $\rho(\vec{r})$  -.

Avant d'exposer les principes généraux de la DFT, nous allons succinctement décrire une méthode plus ancienne, basée elle aussi sur le calcul de la densité, mais dont le formalisme s'articule autour d'une approche statistique du problème. Il s'agit du modèle de Thomas-Fermi, modèle qui a initié les approches DFT et est destiné à calculer la distribution des électrons dans un atome.

## ***II.1 Préambule : le modèle de Thomas-Fermi (1927)***

Les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle sont une répartition uniforme des électrons dans l'espace et le fait que chaque électron subisse un potentiel effectif électrostatique dû au noyau d'une part, et à la distribution des autres électrons d'autre part.<sup>15,16,17,18</sup> De plus, la détermination de l'énergie cinétique est basée sur le modèle du gaz de fermions libres. En considérant que l'espace est divisé en cellules cubiques élémentaires, il est possible de déterminer l'énergie cinétique totale ( $E_{cin}$ ) des électrons dans une cellule :<sup>14</sup>

$$[I.26] \quad E_{cin} = \frac{3h^2}{10m_e} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} L^3 \rho^{5/3}.$$

Le développement permettant d'aboutir à cette expression est donné au chapitre 3 du livre de Parr et Yang.<sup>14</sup> Pour avoir l'énergie cinétique totale du gaz, il est ensuite nécessaire de sommer sur toutes les cellules. On en arrive donc au point central de ce paragraphe puisqu'il est possible de cette façon, de déterminer l'énergie cinétique du système ; c'est une fonctionnelle de la densité qui prend la forme suivante (donnée en unités atomiques):

$$[I.27] \quad T_{T.F} = C \int_{\substack{\text{tout} \\ \text{l'espace}}} \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{avec} \quad C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}.$$

Compte tenu des hypothèses mentionnées en début de paragraphe, il est maintenant possible de déterminer l'énergie totale du système qui elle aussi est une fonctionnelle de la densité :<sup>14</sup>

$$[I.28] \quad E_{T.F}[\rho(\vec{r})] = C \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}|} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} d\vec{r}_1$$

(donnée en unités atomiques).

Le premier terme du membre de droite est le terme d'énergie cinétique, le second reflète l'interaction entre les électrons et le noyau (de charge  $Ze$ ) et enfin le troisième est l'interaction électrostatique entre électrons. Ainsi, en minimisant  $E_{T.F}[\rho(\vec{r})]$ , il est possible de calculer la densité électronique de l'état fondamental du système. Le nombre de particules du système étant constant, la minimisation de [I.28] se fait en incorporant cette contrainte par le biais d'un multiplicateur de Lagrange  $b$ . On résout alors l'équation suivante :

$$[I.29] \quad \delta \left\{ E_{T.F}[\rho(\vec{r})] - b \left( \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0$$

Les résultats donnés par cette théorie sont en réalité assez médiocres,<sup>19,14</sup> et ceci malgré de nombreuses tentatives d'amélioration. On peut citer parmi celles-ci, celle de Dirac qui consiste à introduire un terme d'échange dans la fonctionnelle  $E_{T.F}[\rho(\vec{r})]$ .<sup>20</sup> Cette approche approximative rencontre, en effet, de sérieux problèmes<sup>19</sup> puisque d'une part, les fonctions d'ondes obtenues n'ont pas le bon comportement qualitatif au noyau et que d'autre part, elle ne permet pas de traiter les ions négatifs. Le modèle de Thomas-Fermi ne rend pas non plus compte de la liaison chimique dans le solide ou dans les molécules.<sup>21,22,23</sup> Pour plus de détails, le lecteur peut se reporter au chapitre 6 du livre de Parr et Yang qui présente ce modèle et différentes variantes<sup>14</sup> ou aux revues de Gombas<sup>24</sup> et March<sup>25</sup> portant sur l'application de cette théorie aux atomes et molécules. Ce modèle est cependant intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde est remplacé par celui d'une fonction plus simple, la densité électronique.

C'est dans cet esprit que Hohenberg et Kohn vont démontrer de façon rigoureuse, évitant ainsi les approximations trop drastiques du modèle de T-F, que l'hamiltonien d'un système est déterminé, à une constante près, par sa densité électronique.

## ***II.2 La DFT selon Hohenberg, Kohn et Sham***

### ***II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn***

Le schéma de calcul proposé par Hohenberg et Kohn (H-K) s'articule autour de deux théorèmes.<sup>26</sup> Le premier stipule que le potentiel externe auquel sont soumis les électrons d'un système – noté  $V_{ext}$  dans l'hamiltonien [I.18] et dû aux noyaux – est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Les deux autres termes de l'expression [I.18] (l'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}^e$  et leur potentiel d'interaction mutuelle  $V_{e/e}$ ) s'exprimant en fonction de  $\rho(\vec{r})$  quel que soit le système considéré, ceci implique que  $\rho(\vec{r})$  détermine de façon unique l'hamiltonien du système. Ainsi l'état fondamental  $\psi_{G,S}$  d'un système donné, et donc ses propriétés physico-chimiques, sont totalement déterminés par sa densité électronique. Ceci n'est vrai que dans le cas où  $\psi$  n'est pas dégénérée. La DFT ne s'applique donc pas sur les états basés sur des configurations multiélectroniques tels que les états multiplets.

La démonstration de ce premier théorème est étonnamment simple et peut se trouver par exemple dans le livre de Parr et Yang.<sup>14</sup> L'énergie totale de l'état fondamental du système se présente alors sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité qui a pour expression :

$$[I.30] \quad E[\rho] = F_{H,K}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

où  $F_{H,K}[\rho]$  est la « fonctionnelle universelle » de H-K. Celle-ci comprend les termes d'énergie cinétique et de répulsion électron/électron qui sont inconnus.

On comprend bien à travers ce premier théorème que toutes les informations concernant l'état fondamental d'un système électronique sont contenues dans sa densité, mais il reste à déterminer un moyen pour calculer cette dernière. Ceci fait l'objet du deuxième théorème de H-K.

Dans ce deuxième théorème, H-K généralisent la loi variationnelle (voir chapitre I.3.2) au calcul de la densité. Autrement dit, la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_{G.S}(\vec{r})$  minimise l'énergie totale du système ; on a l'inégalité suivante :

$$[I.31] \quad E[\rho_{G.S}] < E[\tilde{\rho}]$$

où la fonctionnelle  $E[\rho]$  est donnée par [I.30] et où  $\tilde{\rho}$  représente une densité électronique quelconque. Pour être exact, le second théorème précise que la densité  $\rho(\vec{r})$  doit être N-représentable ; ces questions de représentabilité dépassant le cadre de ce chapitre, nous ne les évoquerons pas ici mais le lecteur pourra les trouver discutées au chapitre 3 du livre de Parr et Yang.<sup>14</sup>

Tout comme nous l'avons dit au paragraphe I.3.2, nous avons ici un moyen de calculer  $\rho_{G.S}(\vec{r})$  puisqu'il suffit de procéder par itérations et minimisations successives de  $E[\rho]$ . La densité pour laquelle  $E[\rho]$  est minimale est alors  $\rho_{G.S}(\vec{r})$ . En pratique, on résout une équation similaire à [I.29] dans laquelle la fonctionnelle  $E_{T.F}[\rho]$ , trop grossière, est remplacée par  $E[\rho]$  donnée par [I.30]. La résolution de :

$$[I.32] \quad \delta \left\{ E[\rho] - b \left( \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0$$

nous conduit en théorie à toutes les propriétés physico-chimiques de l'état fondamental d'un système donné. Cependant, il reste un problème de taille à régler : il n'existe pas de formulation exacte de la fonctionnelle  $F_{H.K}[\rho]$  car l'énergie cinétique d'un système de fermions en interaction est inconnue. Par ailleurs, nous savons que le modèle de T-F constitue une approche trop brutale pour obtenir des résultats satisfaisants. Il faut donc se diriger dans une autre direction et c'est à ce stade que Kohn et Sham ont proposé une approche tout à fait ingénieuse pour contourner ce problème.<sup>27</sup>

### ***II.2.2 Equations de Kohn et Sham***

Pour permettre la résolution des problèmes inhérents au modèle de T-F, Kohn et Sham proposent de faire un parallèle entre le système réel de N électrons en interaction et un système de N pseudo-particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif donné.

L'équivalence entre ces deux systèmes est assurée par le fait qu'ils conduisent à la même densité de particules :<sup>19,14</sup>

$$[I.33] \quad \rho(\vec{r}_1) = N \int_{\substack{\text{tout} \\ \text{l'espace}}} \dots \int_{\substack{\text{tout} \\ \text{l'espace}}} \psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2$$

L'expression [I.33] reflète l'équivalence entre la densité électronique obtenue à partir de la fonction d'onde réelle  $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  et celle obtenue à partir des N orbitales de K-S,  $\varphi_i(\vec{r})$ , relatives aux quasiparticules.

L'énergie cinétique d'un tel système de pseudo-particules est alors connue et est donnée par :

$$[I.34] \quad T_{K.S}[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle$$

Le problème est grandement simplifié par rapport au cas réel puisque les sommations dans les équations [I.33] et [I.34] portent sur un nombre fini de termes (N) au lieu d'un nombre infini dans le cas réel.<sup>14</sup> Evidemment la simplification apportée par cette hypothèse doit être corrigée dans le calcul et l'expression [I.30] de l'énergie totale prend alors la forme suivante :

$$[I.35] \quad E[\rho] = F_{K.S}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

où la fonctionnelle de K-S,  $F_{K.S}$ , remplace la fonctionnelle universelle de H-K. L'expression de  $F_{K.S}$  est alors donnée par :

$$[I.36] \quad F_{K.S}[\rho] = T_{K.S}[\rho] + V_C[\rho] + E_{xc}[\rho].$$

Dans cette expression,  $V_C[\rho]$  représente l'interaction coulombienne entre électrons et  $E_{xc}$  est l'énergie d'échange et corrélation. C'est précisément dans ce dernier terme que résident les corrections à apporter au calcul pour décrire les propriétés du système réel.  $E_{xc}$  s'exprime de la manière suivante :



$$[I.37] \quad E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{K.S}[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_c[\rho]$$

où sont prises en compte la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif ainsi que la partie non classique de l'interaction entre électrons. Le formalisme de K-S revient donc à considérer un ensemble de  $N$  particules indépendantes dont l'état fondamental est représenté par une densité de charges égale à celle du système réel et qui évoluent dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$  donné par :<sup>14</sup>

$$[I.38] \quad V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_c[\rho] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$

Dans cette expression, le dernier terme représente le potentiel d'échange et corrélation. Par le biais de cette approche, nous pouvons passer d'une fonction d'onde  $N$ -électronique  $\psi$  à  $N$  fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i$  indépendantes, appelées orbitales de K-S. Ainsi, à partir de [I.35] et de la condition d'orthonormalisation de ces orbitales, on peut obtenir les équations aux valeurs propres permettant de calculer les  $\varphi_i$  :

$$[I.39] \quad \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right]\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

où les valeurs propres sont ici des multiplicateurs de Lagrange issus des conditions d'orthonormalisation des fonctions d'onde. Par rapport à l'approche de T-F, il y a ici nécessité de résoudre  $N$  équations au lieu de une avec  $\rho(\vec{r})$  comme unique inconnue. Notons que les équations [I.38] et [I.39] sont interdépendantes puisque  $\rho(\vec{r})$  mène à  $V_{eff}$  qui conduit ensuite aux  $\varphi_i$  qui permettent la détermination de  $\rho(\vec{r})$  via l'équation [I.33].<sup>28,29</sup> Ce type de problème doit donc être résolu de manière auto-cohérente.

Le formalisme développé par H-K-S est en principe exact à condition de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange et corrélation. Malheureusement celle-ci demeure encore inconnue et tous les calculs DFT sont en pratique réalisés avec des approximations pour cette fonctionnelle. La première d'entre elle est la LDA (Local Density Approximation) proposée par K-S: elle est basée sur le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz homogène d'électrons polarisés (la densité d'énergie correspondante est notée  $\varepsilon_{xc}$ ).

L'idée est ici que l'énergie d'échange et corrélation d'un système dont la densité électronique n'est pas uniforme peut être obtenue en faisant la somme sur des volumes infinitésimaux de celle obtenue pour un gaz uniforme d'électrons ( $\varepsilon_{XC}^{gaz}$ ):<sup>14</sup>

$$[I.40] \ E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{gaz}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

Dans l'approximation LDA, la densité d'énergie  $\varepsilon_{XC}^{gaz}$  est une propriété locale ne dépendant que de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en un point  $\vec{r}$  donné. Cette quantité peut être décomposée en deux parties : l'échange pour lequel la formule de Dirac est utilisée<sup>20</sup> et la corrélation qui a été calculée grâce à une approche Monte Carlo Quantique.<sup>30</sup> Il existe de nombreux paramétrages de  $E_{XC}^{LDA}$  donnant lieu à de nombreuses fonctionnelles<sup>19,11</sup> que nous ne détaillerons pas ici.

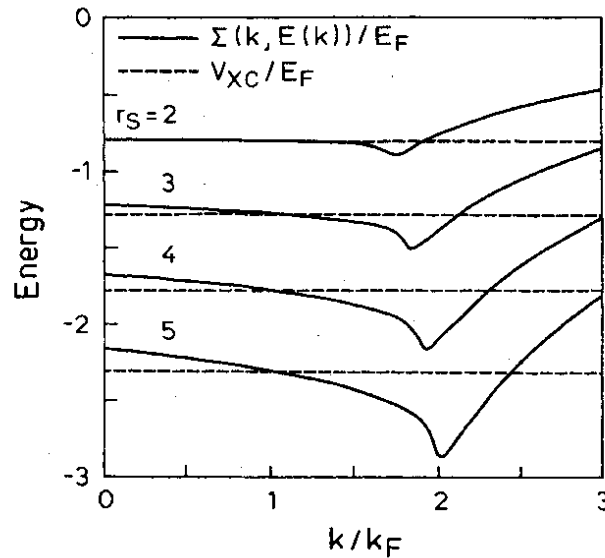
Le problème majeur de la LDA est que l'énergie d'échange y est mal estimée. Pour y remédier, Perdew<sup>31</sup> a modifié cette fonctionnelle en y introduisant une expansion en gradient de la densité de charge, donnant ainsi naissance à une nouvelle famille de fonctionnelles appelées GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette approximation, la densité d'énergie  $\varepsilon_{XC}$  devient une quantité dépendante non seulement de  $\rho(\vec{r})$  au point  $\vec{r}$  mais aussi de la variation de la densité autour de ce point. Il existe beaucoup de fonctionnelles basées sur cette approche et pour tous les calculs réalisés dans cette thèse nous avons choisi celle de Perdew-Burke-Ernzerhof.<sup>32</sup> Pour une revue détaillée des différentes fonctionnelles d'échange corrélation qu'il est possible de rencontrer, nous renvoyons le lecteur aux deux ouvrages que sont le livre de Parr et Yang<sup>14</sup> (notamment en ce qui concerne la méthode  $X_\alpha$  proposée par Slater<sup>33</sup>) et celui de Koch.<sup>34</sup>

Ces méthodes DFT basées sur différentes approximations sont aujourd'hui couramment utilisées pour le calcul d'état fondamental. Elles connaissent cependant des limites dans certains cas particuliers : les systèmes à électrons fortement corrélés sont mal décrits et nécessitent des améliorations comme l'introduction d'un terme de Hubbard dans le calcul (approches LDA+U<sup>35,36</sup>), les bandes interdites des isolants et les largeurs de bandes sont mal calculées (nous verrons ceci dans le paragraphe II.2.3) ... D'autres erreurs liées à l'approche LDA sont détaillées par Jones et Gunnarsson.<sup>19</sup> Mais qu'en est-il du calcul d'énergies d'excitations ? Est-ce qu'une théorie de l'état fondamental peut être appliquée à l'étude d'états excités ? Ce type de question nous intéresse tout particulièrement dans la

modélisation de spectres de perte d'énergie des électrons et nécessite de savoir comment peuvent être interprétées les valeurs propres données par le formalisme de H-K-S.

### II.2.3 Interprétation des valeurs propres de K-S

Dans ce paragraphe, nous assimilerons les valeurs propres de K-S correspondant au formalisme exact, à celles obtenues en effectuant le calcul avec les inévitables approximations mentionnées précédemment : LDA, GGA ou autre. En toute rigueur ces grandeurs ne sont pas égales mais Perdew a montré, en considérant des systèmes où la corrélation est négligeable (l'argon par exemple) que les valeurs propres obtenues avec des approximations de type Local Density étaient proches de valeurs exactes  $\varepsilon_{K,S}$ .<sup>37</sup> Ces dernières n'ont cependant pas de signification physique puisqu'elles entrent dans le formalisme de K-S sous forme de multiplicateurs de Lagrange.<sup>14</sup> Ainsi rien ne garantit que l'on peut les assimiler à des énergies de liaison d'électrons. Jones et Gunnarsson<sup>19</sup> ont publié à ce sujet une figure très intéressante (figure I.1), tirée de calculs réalisés par Hedin *et al.*<sup>38</sup>

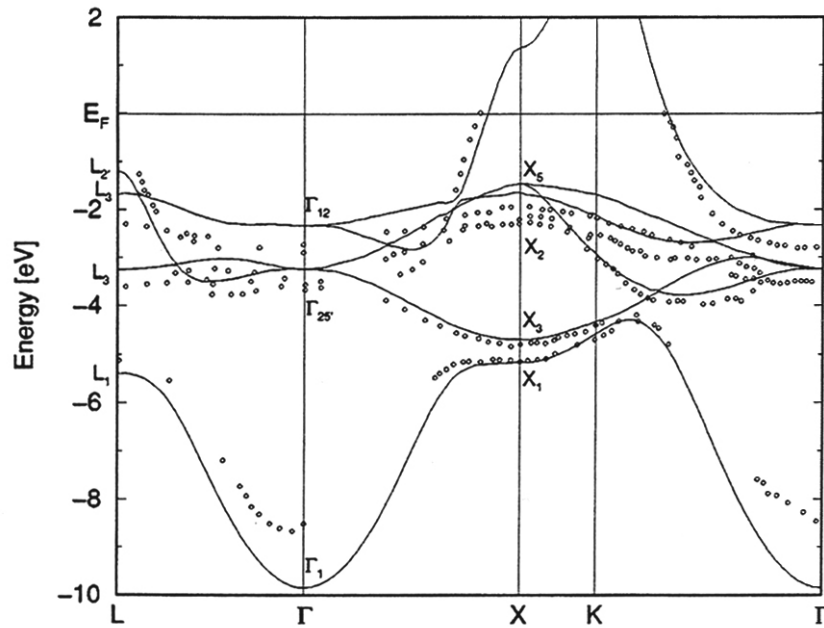


**Fig. I.1** : Self-énergie (lignes pleines) et potentiel d'échange corrélation LDA (lignes pointillées) calculés pour une quasi-particule de moment  $k$  dans un système homogène de densité  $\rho = \left(\frac{4}{3}\pi r_s^3\right)^{-1}$ . Les vecteurs d'onde sont rapportés au vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  et les énergies à l'énergie de Fermi  $E_F$ .  $r_s$  désigne le rayon de la sphère dont le volume correspond au volume par particule dans le système.<sup>19</sup>

Celle-ci résume assez bien la situation : elle montre la comparaison entre l'opérateur de self-energy ( $\Sigma(\vec{k}, E(\vec{k}))$ ) d'une quasi-particule de moment  $\vec{k}$  dans un système homogène (donnant l'énergie exacte de cette particule) et le potentiel d'échange corrélation dans

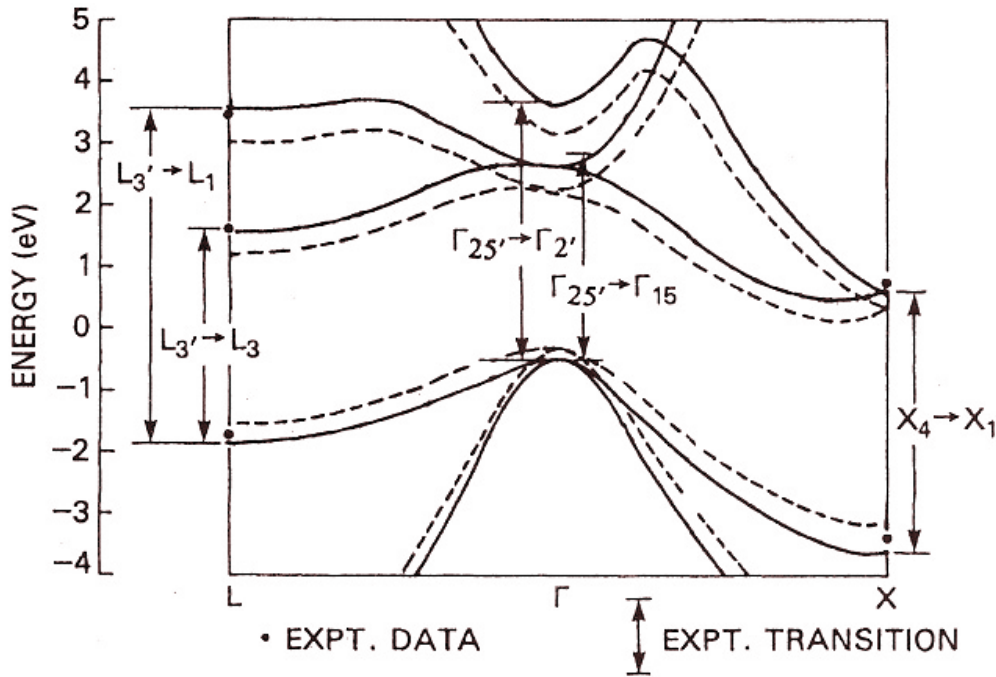
l'approximation LDA (donnant une énergie approchée de cette même quasi-particule). Les calculs ont été réalisés pour différentes densités du gaz et les résultats sont donnés en fonction du rapport  $k/k_F$  ( $k_F$  étant le vecteur d'onde de Fermi).

D'après ce graphe, plus le gaz de particules est dense ( $r_s$  faible), plus l'accord entre le calcul exact obtenu avec l'opérateur  $\Sigma(\vec{k}, E(\vec{k}))$  et le calcul LDA est bon. D'une manière générale, la LDA surestime cependant les valeurs propres des niveaux occupés par rapport au niveau de Fermi ; autrement dit, elle sous-estime l'énergie de liaison du niveau correspondant. Ces résultats ont été confirmés dans le cas de  $N_2$  et CO par Gunnarsson, Harris et Jones<sup>39</sup> et dans le cas du Si (voir Figure I.3) mais ne sont pas généralisables et dépendent du matériau considéré. Il n'en demeure pas moins que, quel que soit le matériau, les valeurs propres LDA ne donnent pas rigoureusement les énergies de liaisons mesurées expérimentalement. Une illustration de cette remarque est donnée par la figure I.2<sup>40</sup> où sont comparées les structures de bandes du cuivre obtenues par un calcul DFT-LDA et par des mesures de photoémission X (XPS). Les différences observées traduisent ici l'importance des effets multiélectroniques sur le spectre de quasiparticules du cuivre qui ne sont pas pris en compte dans le calcul. De la même façon, la DFT sous-estime les valeurs propres correspondant aux niveaux inoccupés. Ceci explique que le gap des isolants est systématiquement sous-estimé par ce type de calcul.



**Fig. I.2 :** Comparaison entre la structure de bandes du Cu obtenue par un calcul DFT-LDA (traits pleins) et celle obtenue par des mesures XPS.<sup>40</sup>

Pour retrouver des énergies en accord avec l'expérience, des corrections de « self-energy » doivent être apportées au calcul. La plus populaire de ces corrections est celle envisagée par Hedin,<sup>41</sup> la correction GW, où l'opérateur de self-energy est développé en terme d'un potentiel écranté dont on ne garde que le terme d'ordre le plus bas. Celle-ci permet par exemple de corriger les valeurs des gaps données par la LDA ainsi que les largeurs de bandes de valence.<sup>42,43</sup> Dans le cas de semi-conducteurs, la correction de self-energy modifie très peu la dispersion des bandes. Elle peut être vue, dans une première approximation, comme un décalage rigide des valeurs propres vers les hautes (ou basses) énergies :<sup>44</sup> ce type de correction simple est souvent appelé « opérateur ciseaux ». <sup>45</sup> La figure I.3<sup>46</sup> illustre cet aspect dans le cas du silicium. De plus, Hybersten et Louie<sup>47</sup> ont montré que les fonctions d'onde obtenues par un calcul GW sont assez semblables à celles obtenues en LDA. Ainsi, un calcul DFT classique est en général à même de donner une simulation correcte des structures proches d'un seuil d'absorption (EELS ou XAS par exemple).



**Fig. I.3 :** Calcul GW (lignes pleines) et LDA (lignes pointillées) utilisant le potentiel d'échange corrélation de Hedin et Lundqvist de la structure de bandes du Si. Les points et flèches indiquent respectivement les valeurs propres et transitions expérimentales obtenues dans la littérature. Les transitions ont été placées en accord avec les états initiaux et finaux correspondants.<sup>46</sup>

Si on se reporte à nouveau à la figure I.1, on constate que  $\Sigma(\vec{k}, E(\vec{k}))$  et  $V_{xc}$  donnent des résultats relativement proches autour du niveau de Fermi. A cette énergie, ils sont même

égaux. La plus haute valeur propre occupée calculée en DFT a donc une signification physique pour le système : c'est son énergie d'ionisation.<sup>48,49</sup>

Cette dernière remarque est très importante puisqu'elle implique que la DFT donne théoriquement accès aux énergies d'ionisation (-I) et d'affinité électronique (-A) exactes du matériau. Ces deux quantités sont données par :<sup>14</sup>

$$[I.41] \quad -I = E_N - E_{N-1} \text{ et}$$

$$[I.42] \quad -A = E_{N+1} - E_N$$

où  $E_N$  désigne l'énergie totale du système à N particules.

Les énergies des états fondamentaux des systèmes à N ou N+1 particules sont liées par le théorème de Janak.<sup>50</sup> Celui-ci stipule en effet, que la valeur propre  $\varepsilon_i$  relative à l'orbitale  $i$  est liée à l'énergie totale du système  $E$  par la relation suivante :

$$[I.43] \quad \varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

$n_i$  désignant le taux d'occupation de cette orbitale. C'est un nombre fractionnaire compris entre 0 et 1. Dans le cas où l'orbitale  $i$  est le dernier état occupé, l'intégration de l'équation [I.43] nous amène à la relation suivante :<sup>51</sup>

$$[I.44] \quad \int_0^1 \varepsilon_i(n_i) dn_i = E_{N+1} - E_N = -A$$

Il est donc possible de déterminer l'affinité électronique (ou l'énergie d'ionisation) d'un matériau soit en faisant la différence des énergies totales des systèmes à N et N+1 particules (cette approche est appelée  $\Delta SCF$  car elle implique la différence entre les énergies obtenues par deux calculs auto-cohérents) soit en résolvant l'intégrale [I.44] pour la valeur propre  $\varepsilon_i$  correspondant au dernier état occupé.

Dans l'hypothèse où  $\varepsilon_i$  varie linéairement avec  $n_i$  on peut alors approximer l'intégrale de façon simple :<sup>51</sup>

$$[I.45] \quad \int_0^1 \varepsilon_i(n_i) dn_i \approx \varepsilon_i(1) + \frac{1}{2}[\varepsilon_i(0) - \varepsilon_i(1)] = \varepsilon_i(1/2)$$

Cette approximation est appelée « état de transition de Slater » :  $E_{STS}$ .<sup>52</sup> Dans le cas contraire, l'évaluation de l'intégrale en un autre point que son milieu permet de minimiser l'erreur du  $E_{STS}$  par rapport au  $\Delta SCF$ .<sup>53</sup> En règle générale, cette erreur est très faible : de l'ordre de 0.1 à 1 eV.<sup>54,55</sup> L'idée sous-jacente à un calcul  $\Delta SCF$  est en fait de tenir compte de la relaxation de l'orbitale électronique lors du processus d'excitation.

La validité de ce type de calcul a été étendue par Gunnarsson et Lundqvist<sup>56</sup> au calcul des énergies de transitions d'un niveau de cœur vers les niveaux les plus bas d'une symétrie donnée (les 2  $p$  par exemple) permettant ainsi en théorie d'avoir accès à certaines énergies de seuils en EELS. Ils ont en effet montré que ces états excités étaient inclus dans le formalisme exact de la DFT. En pratique, ces méthodes ( $\Delta SCF$  ou  $E_{STS}$ ) sont généralisées de façon empirique aux calculs des énergies de transition vers des niveaux quelconques et donnent en général des résultats convenables (à 4 eV près).<sup>55,54</sup>

En résumé, nous pouvons dire que même si la DFT ne permet pas, dans le cas général, d'avoir accès aux valeurs propres exactes ou aux énergies d'excitations (nous serons confrontés à ce problème pour la simulation de pertes faibles dans le troisième chapitre de cette thèse), nous nous attendons à pouvoir simuler de façon correcte des seuils d'absorption (et tout particulièrement la fonction de perte d'énergie) dans des cas qui ne soient pas pathologiques. Les approches théoriques permettant ce type de simulations sont développées dans la troisième partie de ce chapitre.

### ***III. Simulation de seuils d'absorption, calcul de la fonction de perte d'énergie***

Plusieurs théories ont été bâties dans le but de calculer les spectres d'excitations de matériaux soumis à une perturbation extérieure (photons visibles ou UV, photons X, électrons rapides, neutrons, ...). Dans le cas des électrons, deux approches peuvent être envisagées selon la nature des excitations. Dans la gamme d'énergie des pertes faibles (énergies inférieures à 50 eV), les excitations sont préférentiellement des phénomènes collectifs (plasmons) ou des excitations d'électrons de valence (très délocalisés donc fortement sensibles à leur environnement chimique).<sup>57</sup> Ainsi, l'approche théorique rendant compte de cette région du spectre est basée sur le calcul de la fonction diélectrique macroscopique du

matériau  $\epsilon_M(\vec{q}, \omega)$ , calcul duquel est déduite la fonction de perte d'énergie :

$Im\left(-\frac{1}{\epsilon_M(\vec{q}, \omega)}\right)$ .<sup>57</sup> La fonction diélectrique obtenue pour une perturbation due à des électrons est *a priori* différente de celle calculée pour des photons ; en effet, les premiers constituent une perturbation longitudinale alors que les seconds représentent une perturbation transverse.<sup>58</sup> Cependant, pour des moments transférés nuls ( $\vec{q} = \vec{0}$ ) dans des cristaux de symétrie cubique, il n'y a pas de différence entre ces deux grandeurs<sup>59</sup> et que ce soit sur le plan théorique<sup>60</sup> ou pratique,<sup>61</sup> les deux peuvent être confondues.<sup>62</sup>

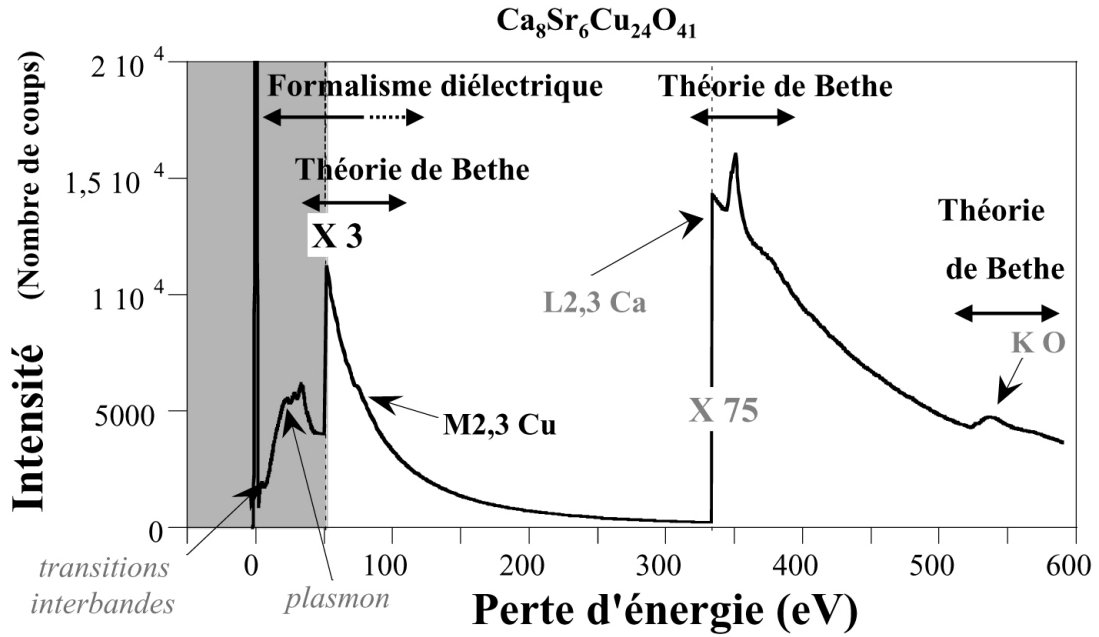
Une autre approche traite des signatures spectroscopiques rencontrées à plus hautes énergies (au-delà de 50 eV) qui sont dues à l'excitation de niveaux profonds (niveaux de cœur) ayant un caractère fortement atomique. On peut alors considérer le calcul du facteur de structure dynamique  $S(\vec{q}, E)$  (proportionnel à la section efficace de diffusion  $d^2\sigma/dE d\Omega$ ) basé sur une théorie de diffusion atomique : la théorie de Bethe.<sup>57,63</sup> La distinction entre ces deux approches est en fait assez artificielle puisque le facteur de structure dynamique exact est lié à la fonction diélectrique macroscopique par le théorème de fluctuation-dissipation :<sup>64</sup>

$$[I.46] \quad S(\vec{q}, \omega) \propto \frac{\hbar^2 q^2}{4\pi^2 e^2 \rho} Im\left(\frac{-1}{\epsilon_M(\vec{q}, \omega)}\right)$$

En pratique, si la simulation des plasmons nécessite le calcul de la fonction diélectrique, la simulation de seuils peut être théoriquement réalisée avec les deux approches. Cependant, avec les codes de calcul actuels, le calcul de la fonction diélectrique devient vite problématique lorsque l'on considère des énergies au-delà d'une centaine d'eV. Ceci restreint donc son application en terme de simulation de seuils de cœur. La figure I.4 donne un aperçu de ces considérations en prenant comme exemple le spectre de perte d'énergie obtenu sur  $Ca_8Sr_6Cu_{24}O_{41}$ .

Tout comme le seuil  $M_{2,3}$  du Cu présenté sur la figure I.4, le seuil K du Li est à une énergie intermédiaire ( $57 \pm 3$  eV suivant le degré d'oxydation) et peut donc être simulé en utilisant les deux approches. Cette originalité nous a permis de comparer l'influence des approximations inhérentes à chacune d'elle sur les spectres simulés (voir chapitre III). Dans cette partie, nous allons expliciter plus en détails les deux concepts.





**Fig. I.4 :** Spectre de perte d'énergie des électrons obtenu sur  $\text{Ca}_8\text{Sr}_6\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  par P. Moreau : les doubles flèches indiquent les domaines d'application du formalisme diélectrique et de la théorie de Bethe pour les simulations de spectres de perte d'énergie des électrons.

### III.1 Excitation d'un niveau de cœur : théorie de Bethe

#### III.1.1 Formalisme<sup>63</sup>

Comme nous l'avons dit précédemment, nous considérons dans cette théorie que l'électron incident est diffusé par un atome isolé. On suppose de plus qu'il est suffisamment rapide (sa vitesse est très supérieure à celle des électrons de l'atome cible dans leur orbitale respective) pour pouvoir se placer dans le cadre la première approximation de Born.<sup>65</sup> L'interaction de l'électron rapide avec l'atome est alors calculée à l'ordre le plus bas par rapport au potentiel d'interaction  $V_{\text{int}}$  : ceci revient à considérer que l'électron n'induit qu'une seule transition électronique au sein de l'atome. Les fonctions d'onde de l'électron incident (onde plane) et de la cible peuvent par ailleurs être considérées comme indépendantes.<sup>65</sup> On admettra de plus que l'électron rapide est non-relativiste. Dans ces conditions, la section efficace de diffusion par unité d'angle solide prend la forme suivante :<sup>63,65</sup>

$$\begin{aligned}
\text{[I.47]} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} &= (2\pi)^{-2} m_e^2 \hbar^{-4} \left( \frac{K_1}{K_0} \right) \left| \iint_{\substack{\text{tout} \\ \text{l'espace}}} \exp(-i\vec{K}_1 \cdot \vec{r}_1) \varphi_f^*(\vec{r}_2) V_{\text{int}} \exp(i\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 d\vec{r}_1 \right|^2 \\
&= (2\pi)^{-2} m_e^2 \hbar^{-4} \left( \frac{K_1}{K_0} \right) \left| \iint_{\substack{\text{tout} \\ \text{l'espace}}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_1) \varphi_f^*(\vec{r}_2) V_{\text{int}} \varphi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 d\vec{r}_1 \right|^2
\end{aligned}$$

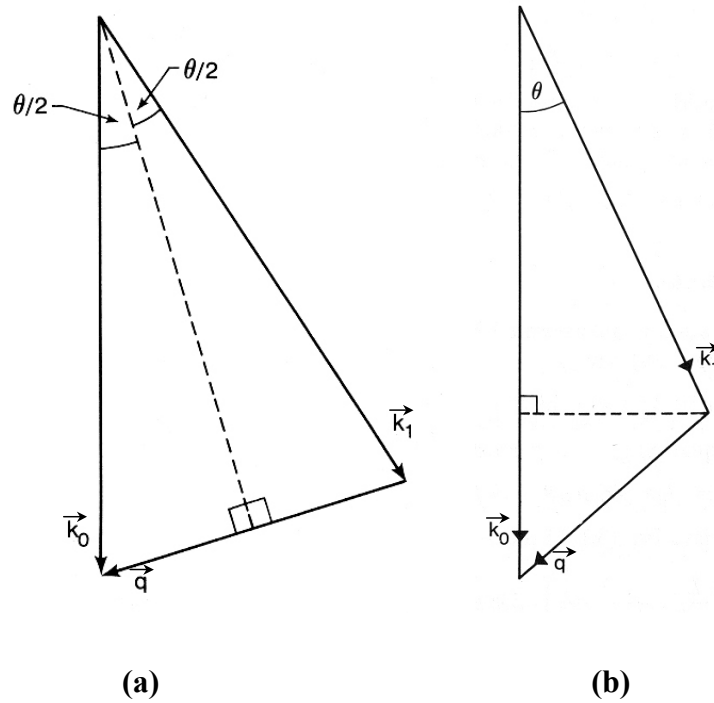
Dans cette expression,  $\vec{K}_0$  et  $\vec{K}_1$  sont les vecteurs d'onde de l'électron incident avant et après interaction respectivement ( $K_0$  et  $K_1$  désignent leurs normes),  $\vec{q} = \vec{K}_0 - \vec{K}_1$  est le moment transféré lors de l'interaction,  $\varphi_i(\vec{r}_2)$  et  $\varphi_f(\vec{r}_2)$  sont respectivement les fonctions d'onde de l'électron de l'atome avant et après interaction et  $V_{\text{int}}$  est le potentiel d'interaction. Les positions respectives de l'électron rapide et de l'électron excité,  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ , sont prises par rapport au centre de masse du problème : le noyau. Dans les équations [I.47], nous ne considérons pas la fonction d'onde à plusieurs particules du système mais celle de l'électron excité ; on retrouve ici l'approximation orbitalaire. D'autre part, les fonctions d'onde utilisées pour décrire cet électron sont les orbitales de Kohn-Sham, correspondant comme nous l'avons dit à un gaz de particules indépendantes dans leur état fondamental. Dans le cadre de cette approximation des particules indépendantes, la relation [I.46] n'est plus valable puisque les effets d'écrantage ne sont plus pris en compte dans le calcul de la section efficace de diffusion.<sup>66</sup> Pour retrouver ces effets, une solution pourrait être de se placer dans le cadre de la seconde approximation de Born<sup>65,67</sup> où le calcul de la section efficace de diffusion tient compte du couplage à d'autres états du système que l'état initial ou final, induisant ainsi ces effets de polarisation. Nous aborderons ce point au chapitre III.

La cinématique du processus d'interaction est donnée par la figure I.5. L'interaction entre l'électron incident et l'atome étant de type électrostatique, le potentiel d'interaction  $V_{\text{int}}$  prend la forme suivante :

$$\text{[I.48]} \quad V_{\text{int}} = \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|}$$

où  $Ze$  est la charge du noyau. Le premier terme de cette équation donne l'interaction entre les deux électrons et le second l'interaction entre l'électron incident et le noyau de l'atome. Puisque les fonctions d'ondes  $\varphi_i$  et  $\varphi_f$  sont orthogonales, le terme attractif dû au noyau donne une contribution nulle dans l'intégrale [I.47]; l'évaluation de cette intégrale requiert donc simplement le calcul de l'intégrale de Bethe :<sup>68</sup>

$$[I.49] \quad \int \frac{\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_1)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 = 4\pi \cdot \vec{q}^{-2} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_2).$$



**Fig. 1.5 :** Schéma de principe d'un processus d'interaction élastique (a) et inélastique (b). Dans la figure (b) la perte d'énergie subie par l'électron incident lors du processus inélastique se traduit par une diminution de la norme de son vecteur d'onde :  $|\vec{k}_1| < |\vec{k}_0|$ .<sup>57</sup>

La section efficace de diffusion prend alors la forme suivante (exprimée en notation de Dirac):

$$[I.50] \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left( \frac{K_1}{K_0} \right) \frac{1}{q^4} \left| \langle \varphi_f | \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_2) | \varphi_i \rangle \right|^2.$$

Il est intéressant de remarquer ici que la diffusion d'un électron par l'atome ne dépend que des propriétés de la cible au repos. Dans cette équation, l'élément de matrice au carré est appelé, par analogie avec le cas exact où l'on considère les fonctions d'onde à plusieurs corps  $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ , facteur de structure dynamique. C'est en majorité lui qui gouverne le phénomène de diffusion.<sup>69</sup>

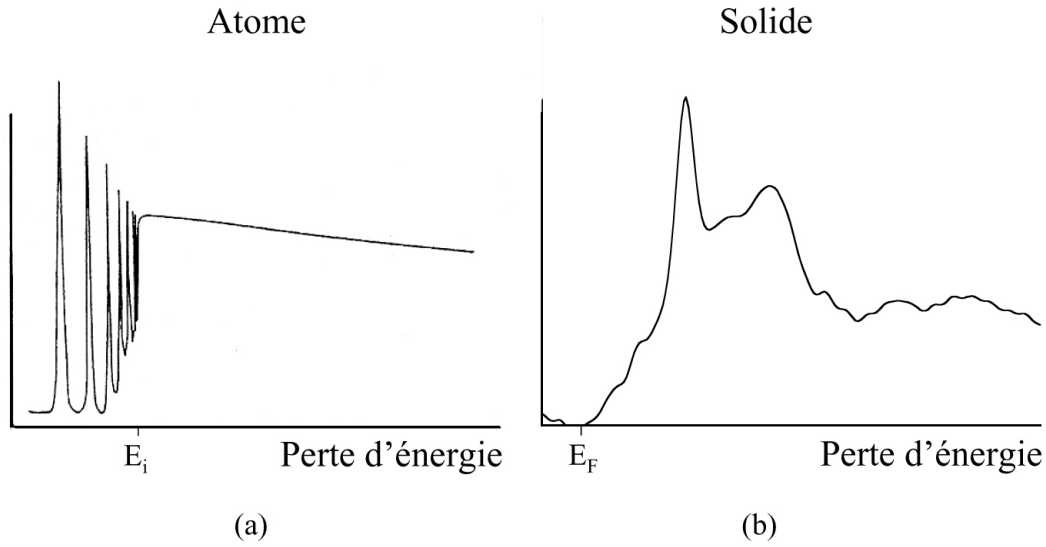
Dans la plupart des expériences actuelles de perte d'énergie des électrons en transmission, l'énergie du faisceau incident est supérieure ou égale à 100 keV. A cette énergie, la vitesse de l'électron est  $v \approx 0,53c$  (où «  $c$  » est la vitesse de la lumière dans le vide) et des corrections relativistes doivent alors être apportées à l'équation [I.50]. Ceci a fait l'objet des travaux de Bethe,<sup>70,71</sup> Fano<sup>72</sup> et Møller<sup>73</sup> qui ont apporté différents termes correctifs à l'expression [I.50].

Cependant, il a été montré récemment que ces corrections n'étaient valables que pour des matériaux isotropes et une théorie générale plus complexe, totalement relativiste, vient d'être publiée.<sup>74</sup> Dans le cadre des calculs de cette thèse, nous considérerons simplement une correction semi-relativiste qui consiste à multiplier la section efficace de diffusion par le terme  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$  où  $\beta = v/c$ .<sup>75</sup> Elle est correcte pour des systèmes isotropes. Enfin, on pourrait aussi s'interroger sur la nécessité de tenir compte d'un terme d'échange lié à l'indiscernabilité entre les électrons cible et incident. Cependant, compte tenu de la vitesse élevée des électrons incidents par rapport à ceux de l'atome sondé, ces effets sont considérés comme négligeables.<sup>65</sup>

Maintenant que la section efficace de diffusion d'un électron par un atome isolé a été obtenue, nous allons la généraliser au cas d'un atome dans le solide.

### ***III.1.2 Généralisation au solide et interprétation simple***

La principale modification à prendre en compte lorsque l'on s'intéresse aux excitations dans le solide est liée au fait que l'électron éjecté de l'orbitale de cœur se trouve dans un continuum d'états reflétant les différentes interactions de l'atome avec ses voisins. L'état final  $\varphi_f$  de cet électron n'est plus alors décrit par une fonction de type orbitale atomique mais par une fonction de Bloch  $\varphi_{n,\vec{k}}$  caractérisée par son indice de bande  $n$  et son vecteur d'onde  $\vec{k}$  (voir chapitre I.1). Le spectre de perte d'énergie obtenu apparaît alors comme un continuum d'excitations et non plus comme une série de transitions quantifiées. Ce phénomène est schématisé par la figure I.6.



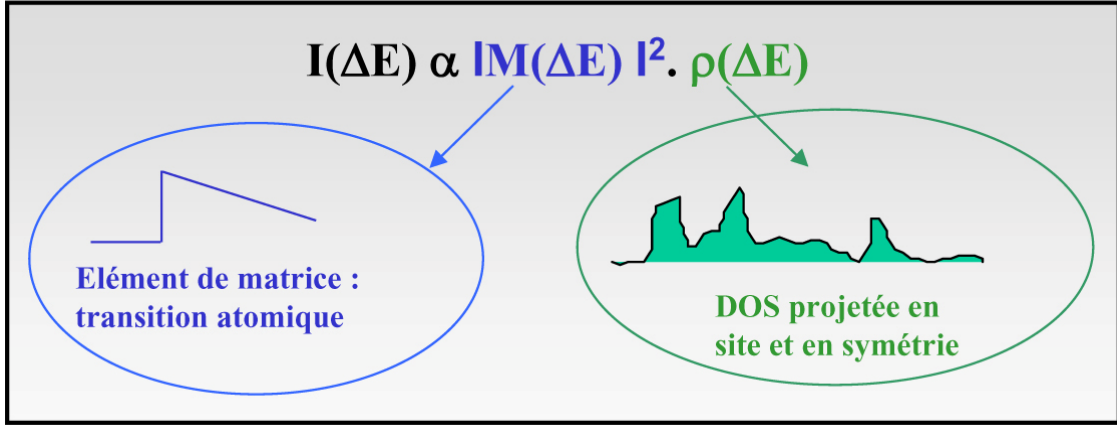
**Fig. I.6 :** (a) Spectre schématique de perte d'énergie des électrons attendu pour un atome isolé :<sup>76</sup> transitions vers des niveaux atomiques localisés en énergie puis vers un continuum au-dessus de  $E_i$  (énergie d'ionisation). (b) Spectre expérimental obtenu au seuil K du Li dans LiF ( $E_F$  est le niveau de Fermi)

Dans ces conditions, il est commode de considérer une densité de section efficace de diffusion par unité d'énergie :<sup>57</sup> on considère alors toutes les transitions électroniques possibles situées à une énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  du niveau de cœur  $\varphi_i$ . On obtient la formulation suivante de l'équation [I.50] :<sup>63</sup>

$$[I.51] \quad \frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} \propto \left( \frac{K_1}{K_0} \right) \frac{1}{q^4} \sum_{n,\vec{k}} \left| \langle \varphi_{n,\vec{k}} | \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_2) | \varphi_i \rangle \right|^2 \delta(E - E_{n,\vec{k}} + E_i)$$

La sommation est effectuée sur tous les états finaux  $\varphi_{n,\vec{k}}$  pour lesquels une telle transition est possible ( $E_i$  et  $E_{n,\vec{k}}$  désignent respectivement les énergies de l'état initial et de l'état final).

L'équation [I.51] est formellement équivalente à la règle d'or de Fermi<sup>6,77</sup> et peut être interprétée en terme d'une densité d'états inoccupés à l'énergie  $E$  pondérée par un élément de matrice<sup>57</sup> (figure I.7).  $\varphi_i$  correspondant à un niveau de cœur, elle est par définition localisée dans l'espace. La densité d'états est donc celle projetée sur le site de l'atome sondé (c'est une densité d'états locale) car seules les fonctions d'ondes  $\varphi_{n,\vec{k}}$  ayant un recouvrement suffisant avec  $\varphi_i$  contribueront dans [I.51].<sup>78,79</sup> Ceci constitue l'un des principaux intérêts de cette spectroscopie puisque l'on sonde les niveaux relatifs à un atome donné.



**Fig. I.7** : Interprétation simple de l'équation [I.51].<sup>80</sup>

De plus, l'élément de matrice fixe les règles de transitions entre  $\varphi_i$  et  $\varphi_{n,\vec{k}}$ . Pour des moments transférés  $\vec{q}$  faibles, il est en effet possible de considérer un développement limité de l'exponentielle :

$$[I.52] \quad \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_2) = 1 + i(\vec{q} \cdot \vec{r}_2) + o((\vec{q} \cdot \vec{r}_2))$$

Le premier terme ne donne en théorie pas de contribution puisque  $\varphi_i$  et  $\varphi_{n,\vec{k}}$  sont orthogonales (nous verrons plus tard que dans le cas du Li ce terme peut poser problème) et c'est le terme linéaire en  $\vec{q} \cdot \vec{r}_2$  qui est alors prépondérant. Ce dernier étant de symétrie impaire, les fonctions  $\varphi_i$  et  $\varphi_{n,\vec{k}}$  doivent être de symétries différentes pour donner une contribution non-nulle dans l'élément de matrice : on a  $\Delta l = \pm 1$  entre les états initial et final où  $l$  est le nombre quantique de moment angulaire de la fonction d'onde. Ainsi, la densité d'états vide sondée en EELS est non seulement projetée en site, mais aussi en symétrie : les niveaux  $p$  vides du Li donneront la contribution majeure au seuil K du Li. En pratique cette approximation, appelée « approximation dipolaire »,<sup>57</sup> est quasiment toujours vérifiée ; la limite de sa validité a été discutée par de nombreux auteurs.<sup>81,82,83,84</sup> Le développement limité classique de l'exponentielle donnée en [I.52] permet d'avoir une vision simple de ce qu'est l'approximation dipolaire. Cependant pour nos calculs, le développement du terme exponentiel se fait selon l'expression de Rayleigh :<sup>75</sup>

$$[I.53] \quad \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l Y_l^m(\vec{q}/q) Y_l^m(\vec{r}/r) j_l(qr)$$

où les  $Y_l^m(x)$  désignent les harmoniques sphériques et  $j_l(x)$  la fonction de Bessel d'ordre  $l$ . Pour une analyse plus détaillée de cette expression, le lecteur pourra se reporter aux publications de Saldin *et al.*<sup>82,83</sup> et de Nelhiebel *et al.*<sup>75</sup>

Comme nous le verrons dans la dernière partie de cette thèse, les seuils obtenus en EELS étant liés à la densité d'états projetés sur l'atome excité, ils apportent des informations sur la coordination de l'atome (symétrie de site), les interactions avec ses voisins ... Ceci explique l'intérêt de cette spectroscopie en science des matériaux. D'autre part, l'analogie entre l'équation [I.51] développée selon l'approximation dipolaire et la section efficace de diffusion obtenue pour des photons X est directe en remplaçant le vecteur  $\vec{q}$  par le vecteur de polarisation de la lumière  $\vec{\epsilon}$ . Ainsi, les informations tirées des seuils obtenus en EELS ou en Spectroscopie d'Absorption des Rayons X (XAS) sont comparables<sup>85,54,86</sup> et ces deux méthodes sont souvent complémentaires dans l'analyse de matériaux.<sup>87,88</sup> De même, des codes de simulation de seuils XAS basés sur la théorie de diffusions multiples<sup>89</sup> peuvent être utilisés pour simuler des seuils EELS.<sup>90,91</sup> On pourra trouver une revue des principales théories permettant la simulation de seuils de perte d'énergie dans l'article publié par Rez *et al.*<sup>92</sup>

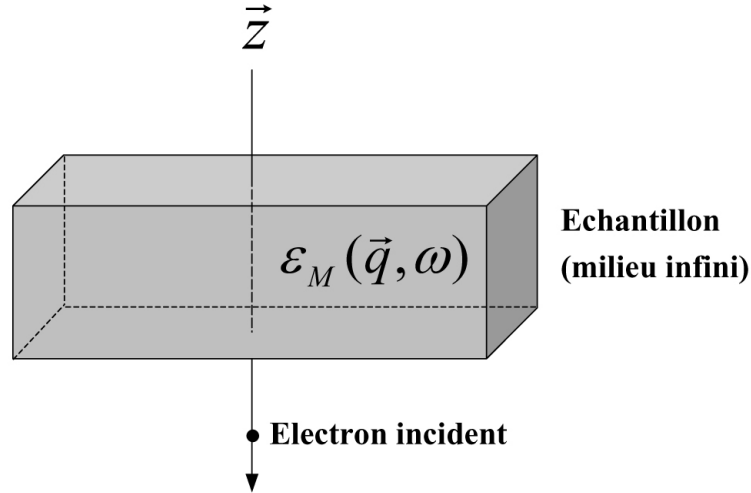
Il est à ce stade important de garder en mémoire que le calcul du facteur de structure dynamique dans l'approximation des particules indépendantes (équation [I.51]) ne donne pas accès aux effets de polarisation dans le solide. Ces effets sont contenus dans le calcul exact utilisant les fonctions d'onde à plusieurs particules du système. Nous illustrerons ce point dans le chapitre III. Nous allons maintenant développer la seconde approche utilisée dans cette thèse pour simuler le seuil K du Li : le formalisme diélectrique.

## **III.2 Formalisme diélectrique**

### **III.2.1 Point de départ : approche macroscopique**

Contrairement à la théorie de Bethe, le point de départ de cette approche est purement macroscopique : l'échantillon est considéré comme un milieu infini et dispersif caractérisé par sa fonction diélectrique macroscopique  $\epsilon_M(\vec{q}, \omega)$ .<sup>93</sup> L'électron incident est considéré comme étant rapide et sa trajectoire rectiligne, orientée suivant un axe  $\vec{z}$ , est supposée peu affectée

par les interactions avec le matériau (les transferts d'énergie et de moment sont considérés comme faibles par rapport à leurs valeurs initiales)<sup>94</sup> (voir figure I.8).



**Fig. I.8**

Dans ces conditions, la perte d'énergie est vue comme un processus continu lié à la force attractive exercée par les charges induites dans le matériau sur l'électron incident suivant la direction de propagation  $\vec{z}$ . Cette force, appelée « force d'arrêt », peut être interprétée comme une perte d'énergie  $E$  par unité de longueur  $z$  et est reliée à la section efficace de diffusion  $\sigma$  de la façon suivante :<sup>57</sup>

$$[I.54] \quad \frac{dE}{dz} = \iint n_a E \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE$$

où  $n_a$  désigne le nombre d'atomes du milieu par unité de volume. Le calcul de cette force en fonction de  $\epsilon_M(\vec{q}, \omega)$  est obtenu en utilisant les équations de Maxwell.<sup>94</sup> En effet, l'électron incident de coordonnée  $\vec{r}$  se déplaçant à la vitesse  $\vec{v} = v \cdot \vec{z}$  peut être vu comme une densité de charge ponctuelle  $\rho(\vec{r}, t) = -e\delta(\vec{r} - \vec{v}t)$ .<sup>95</sup> Cette densité de charge génère un potentiel électrostatique  $\phi(\vec{r}, t)$  dépendant du temps et de l'espace, et donné, dans l'espace de Fourier, par l'équation :<sup>95</sup>

$$[I.55] \quad \phi(\vec{k}, \omega) = 4\pi\rho(\vec{k}, \omega)/k^2 \epsilon_M(\vec{k}, \omega).$$

On déduit alors la force exercée sur l'électron en multipliant sa charge par le gradient du potentiel dans la direction de propagation. En passant par les transformées de Fourier, on



trouve une expression pour la force d'arrêt  $\frac{dE}{dz}$  que l'on peut ensuite corrélérer à l'expression [I.54] via des considérations géométriques simples.<sup>57</sup> On obtient alors la section efficace de diffusion:

$$[I.56] \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \frac{1}{q^2} \text{Im} \left[ -1/\varepsilon_M(\vec{q}, \omega) \right].$$

La fonction  $\text{Im} \left[ -1/\varepsilon_M(\vec{q}, \omega) \right]$  est appelée fonction de perte d'énergie, elle constitue le cœur de l'approche diélectrique. C'est en effet à partir de cette expression que sont simulés les spectres de perte d'énergie des électrons. La nature quantique du problème y est intégrée via le calcul de la fonction diélectrique.

La fonction de perte d'énergie peut être calculée en fonction des parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)$ , respectivement  $\varepsilon_{1M}(\vec{q}, \omega)$  et  $\varepsilon_{2M}(\vec{q}, \omega)$  :<sup>57</sup>

$$[I.57] \quad \text{Im} \left[ -1/\varepsilon_M(\vec{q}, \omega) \right] = \frac{\varepsilon_{2M}(\vec{q}, \omega)}{(\varepsilon_{1M}(\vec{q}, \omega)^2 + \varepsilon_{2M}(\vec{q}, \omega)^2)}$$

D'un point de vue physique, la partie réelle de  $\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)$  est directement liée à la densité de polarisabilité du matériau  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  :<sup>96,5</sup>

$$[I.58] \quad \vec{P}(\vec{r}, t) = \frac{\varepsilon_{1M}(\vec{r}, t) - 1}{4\pi} \vec{\xi}(\vec{r}, t)$$

où  $\vec{\xi}(\vec{r}, t)$  est le champ électrique macroscopique total ressenti par l'échantillon. La partie imaginaire de  $\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)$  est liée aux phénomènes d'absorption.<sup>96</sup> Nous discuterons cet aspect dans la troisième partie de cette thèse. En réalité,  $\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)$  est un tenseur diélectrique mais ce dernier se résume à une composante unique pour des systèmes cubiques, ce qui correspond à la majorité des cas rencontrés dans cette thèse.

Des modèles simples permettant de calculer et interpréter qualitativement l'allure des parties réelles et imaginaires de  $\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)$  sont discutés en annexe II. Le prochain paragraphe est dédié à l'approche utilisée pour calculer la fonction diélectrique.

### III.2.2 Calcul de la fonction diélectrique

Les deux codes de calcul que nous avons utilisés pour calculer la fonction diélectrique de nos matériaux sont basés sur l'évaluation d'une même grandeur : la fonction de réponse densité-densité<sup>97,64</sup> aussi appelée polarisabilité<sup>98,99</sup> et généralement notée  $\chi$ . Cette fonction traduit la réponse microscopique du matériau à un potentiel extérieur  $\delta V^{ext}$ , c'est-à-dire la variation de densité électronique  $\delta \rho^{ind}$  induite par cette perturbation :

$$[I.59] \quad \delta \rho^{ind} = \chi \delta V^{ext}$$

L'expression de  $\chi$  pour un système de particules indépendantes a été obtenue dans les années soixante par plusieurs auteurs.<sup>101,102,41</sup> Pour un moment transféré  $\vec{q}$  donné, elle a la forme matricielle suivante dans l'espace de Fourier :<sup>99</sup>

$$[I.60] \quad \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}, \omega) = 2 \sum_{v, c, \vec{k}} (f_{c, \vec{k} + \vec{q}} - f_{v, \vec{k}}) \frac{\langle \varphi_{v, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | \varphi_{c, \vec{k} + \vec{q}} \rangle \langle \varphi_{c, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | \varphi_{v, \vec{k}} \rangle}{\hbar \omega - (\varepsilon_{c, \vec{k} + \vec{q}} - \varepsilon_{v, \vec{k}}) + i\eta}.$$

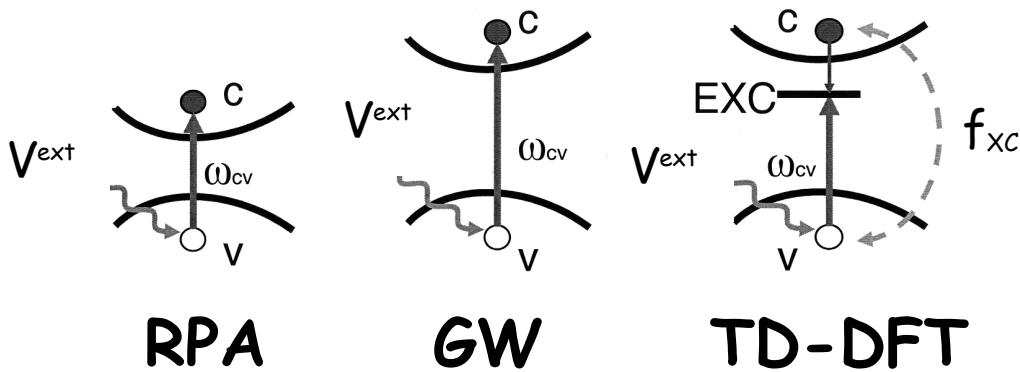
Les indices  $v, \vec{k}$  et  $c, \vec{k} + \vec{q}$  distinguent un état de la bande de valence de moment cristallin  $\vec{k}$  (état initial) et un état excité de la bande de conduction de moment  $\vec{k} + \vec{q}$  (état final). Les fonctions «  $f$  » désignent à l'origine les distributions de Fermi-Dirac correspondant aux niveaux considérés (dans notre cas elles valent 0 ou 1 suivant leur occupation), les «  $\varepsilon$  » sont les valeurs propres et les vecteurs  $\vec{G}$  et  $\vec{G}'$  sont des vecteurs du réseau réciproque. Enfin, le facteur  $\eta$  tient compte du couplage adiabatique de l'électron avec le matériau.<sup>66</sup> Les fonctions d'onde et valeurs propres introduites dans cette expression sont celles obtenues par des calculs DFT.

Il est important ici de préciser que les termes  $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}, \omega)$  sont complexes ; on peut obtenir leurs parties réelle et imaginaire grâce à la relation de Dirac :<sup>103</sup>

$$[I.61] \quad \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\hbar \omega - (\varepsilon_{c, \vec{k} + \vec{q}} - \varepsilon_{v, \vec{k}}) + i\eta} = P \left( \frac{1}{\hbar \omega - (\varepsilon_{c, \vec{k} + \vec{q}} - \varepsilon_{v, \vec{k}})} \right) - i\pi \delta(\hbar \omega - (\varepsilon_{c, \vec{k} + \vec{q}} - \varepsilon_{v, \vec{k}})).$$

Dans cette expression,  $P$  désigne la partie principale de Cauchy du terme entre parenthèses. La partie imaginaire de  $\chi_{0,0}^0(\vec{q}, \omega)$  (traduisant les transitions au sein du matériau) est alors égale au facteur de structure dynamique calculé pour des particules indépendantes (voir l'équation [I.51]).<sup>104</sup>

Il est possible, une fois la fonction  $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0$ , déterminée, de calculer une fonction de réponse  $\chi$  plus proche de celle du système réel par le biais de la DFT dépendante du temps (TD-DFT pour Time-Dependent DFT) en utilisant la théorie de la réponse linéaire :<sup>105,97</sup> elle permet par exemple une meilleure description des plamons et spectres de pertes proches pour des moments transférés non nuls, grâce notamment à la prise en compte de effets de champs locaux (ces effets seront défini dans la suite de ce chapitre).<sup>97,108</sup> Par ailleurs, grâce aux nouveaux développement apportés à la description des effets d'échange et corrélation dans le calcul de  $\chi$ , les niveaux excitoniques dans la bande interdite des isolants et semi-conducteurs peuvent aussi être décrits. Ces dernières approches n'ayant pas été abordées au cours de cette thèse, nous nous sommes toujours placé dans le cadre de l'approximation des phases aléatoires<sup>100</sup> (RPA : Random Phase Approximation), nous laissons le lecteur se référer à la revue de Onida *et al.*<sup>105</sup> en ce qui concerne ce formalisme et aux articles de Sottile *et al.*<sup>107</sup>, Marini *et al.*<sup>109</sup> pour en voir des exemples d'applications. Les différentes approches permettant d'aller au-delà de la RPA sont illustrées par la figure I.9.<sup>106</sup>



**Fig. I.9** : Comparaison entre les approches RPA, GW (correction des valeurs propres) et TD-DFT. Cette dernière permet le calcul d'excitons grâce à la prise en compte d'un noyau d'échange corrélation,  $f_{xc}$ , dans le calcul de  $\chi$ . La TD-DFT donne alors des résultats équivalents de ceux donnés par un calcul Bethe-Salpeter.<sup>107</sup>

Une fois  $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0$ , calculée, on peut en déduire la matrice diélectrique microscopique  $\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}$ , dans l'approximation RPA via la relation :<sup>102,101</sup>

$$[I.62] \quad \varepsilon_{\vec{G},\vec{G}'} = 1 - \frac{4\pi e^2}{(\vec{q} + \vec{G})^2 \tau} \chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0,$$

où  $\tau$  est le volume du système. D'un point de vue physique, cette matrice diélectrique relie le potentiel lié à la densité de charge perturbatrice  $V^{ext}$  au potentiel total auto-cohérent ressenti par les électrons du matériau :<sup>98</sup>

$$[I.63] \quad V_{\vec{G}}^{ext}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \varepsilon_{\vec{G},\vec{G}'} V_{\vec{G}'}(\vec{q}, \omega)$$

Elle donne la réponse du matériau à l'échelle microscopique.

Pour comparer les calculs à des spectres expérimentaux, il est alors important de remonter à la fonction diélectrique macroscopique,  $\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)$ , celle qui intervient dans les équations de Maxwell (cf III.2.1). Le passage d'une grandeur à l'autre se fait de la façon suivante :<sup>101</sup>

$$[I.64] \quad \varepsilon_M(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_{0,0}^{-1}(\vec{q}, \omega)}.$$

Cependant, l'inversion de la matrice diélectrique pouvant être coûteuse en temps de calcul, il est souvent admis que :

$$[I.65] \quad \varepsilon_M(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{0,0}(\vec{q}, \omega).$$

Ainsi, au lieu d'inverser la matrice diélectrique puis d'en prendre l'inverse du terme de tête, on en calcul simplement le terme de tête. Dans cette approximation, toutes les composantes hors diagonale de  $\varepsilon_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q}, \omega)$  sont ignorées pour le calcul de la fonction diélectrique macroscopique : nous occultons les composantes de la réponse du solide ayant des longueurs d'ondes plus petites que celle de  $V^{ext}$ . Ces composantes sont appelées « champs locaux »<sup>101,110</sup> et peuvent avoir des effets non négligeables sur le calcul d'excitations localisées (notamment les seuils  $M_{2,3}$  des métaux de transition<sup>111</sup>). Nous discuterons leur impact sur le seuil K du Li dans la troisième partie de cette thèse.

Avant d'aborder les aspects expérimentaux de ce travail, nous allons brièvement décrire, dans la dernière partie de ce chapitre, les deux codes de calculs qui nous ont permis d'obtenir les structures électroniques ainsi que les propriétés diélectriques des matériaux que nous avons étudiés.

## ***IV. WIEN2k / ABINIT : 2 approches***

### ***IV.1 Introduction***

Un problème majeur qui se pose lorsque l'on veut appliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité aux calculs de structures électroniques dans les solides est de trouver une base raisonnable pour décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe I.1, Bloch, en se basant sur les propriétés de symétrie de translation inhérentes au solide périodique infini, a suggéré que celles-ci puissent prendre la forme d'une fonction ayant la périodicité du réseau multipliée par une onde plane :<sup>5</sup>

$$[I.66] \quad \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

avec  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  où  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau de Bravais relatif au solide.<sup>4</sup> Il introduit ainsi le moment cristallin  $\vec{k}$  de l'électron comme une grandeur pertinente pour le caractériser dans le solide. Ce vecteur appartient à la première zone de Brillouin et, associé à l'indice de bande  $n$ , il caractérise totalement la fonction d'onde électronique correspondante. Ce type d'approche n'est évidemment intéressante que pour les électrons délocalisés dans le solide, ceux de valence.

Comme la fonction  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  a la périodicité du réseau, il est possible de la développer sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont les vecteurs  $\vec{G}$  du réseau réciproque. La fonction d'onde prend alors la forme suivante :<sup>112</sup>

$$[I.67] \quad \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

où  $\Omega$  est le volume de la maille. En théorie la somme [I.67] comprend un nombre infini de termes, il est cependant possible de la tronquer à un vecteur  $\vec{G}_{\max}$  à partir duquel les

coefficients  $c_{n,\vec{k}+\vec{G}}$  deviennent négligeables. On définit ainsi une énergie de coupure dans le développement de celle-ci :<sup>112</sup>

$$[I.68] \quad E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k} + \vec{G}_{max})^2$$

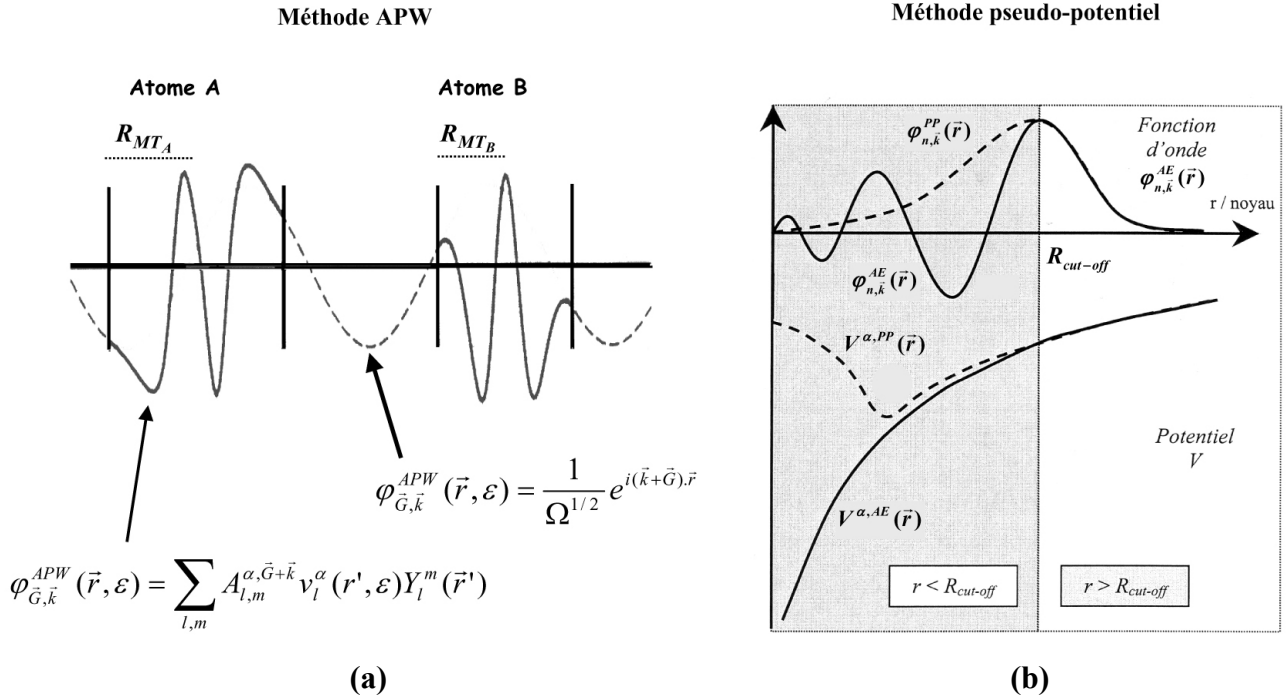
$\varphi_{n,\vec{k}}$  est alors totalement déterminée par le calcul des  $c_{n,\vec{k}+\vec{G}}$  ( $|\vec{G}| < |\vec{G}_{max}|$ ) minimisant l'énergie totale du système (voir paragraphe I.3.2).

En théorie, les ondes planes s'imposent donc naturellement comme une base pour les fonctions d'onde dans le solide. Cependant, la description de ces orbitales dans une zone proche du noyau, là où le potentiel ionique devient très profond, est vite problématique. En effet, les fonctions d'ondes présentent alors des variations rapides, elles peuvent être contractées (niveaux de cœur) et le nombre d'ondes planes nécessaires à leur description devient prohibitif. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour résoudre ce problème.<sup>28</sup> Une première s'appuie sur l'idée de Slater<sup>113</sup> qui consiste, pour les fonctions d'ondes des électrons de valence, à augmenter la base d'ondes planes par des fonctions plus appropriées pour la description de ces variations : des harmoniques sphériques multipliées par des fonctions solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Ces fonctions sont utilisées comme base dans des sphères de rayon  $R_{MT}$  centrées autour de chaque atome de la maille et les ondes planes sont gardées pour décrire la fonction d'onde en dehors des sphères, dans la zone interstitielle.<sup>114</sup> Cette méthode est appelée APW pour Augmented Plane Wave, et c'est sur celle-ci que repose le programme WIEN2k. Le nombre d'ondes planes utilisées dans la zone interstitielle est alors défini par la norme de  $\vec{G}_{max}$  donnée par le produit  $R_{MT}G_{max}$  où  $R_{MT}$  est la plus petite sphère utilisée. En règle générale la valeur de ce produit est fixée entre 5 et 9.

Une autre façon de procéder consiste à ne pas décrire les états de cœur puisqu'ils sont inertes chimiquement, et sont donc peu intéressants d'un point de vue propriétés physico-chimiques, mais à simuler leur effet sur les niveaux de valence grâce à un pseudo-potentiel.<sup>115,116</sup> Ce dernier prend aussi en compte les effets importants dus au potentiel ionique

( $V_{ion} \propto \frac{Z^*}{|\vec{r}|}$ , potentiel écranté). D'autre part, les variations rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau – définie par un rayon de cut-off  $R_{cut-off}$  – sont « adoucies ». De cette façon, les pseudo-fonctions d'onde électroniques peuvent être

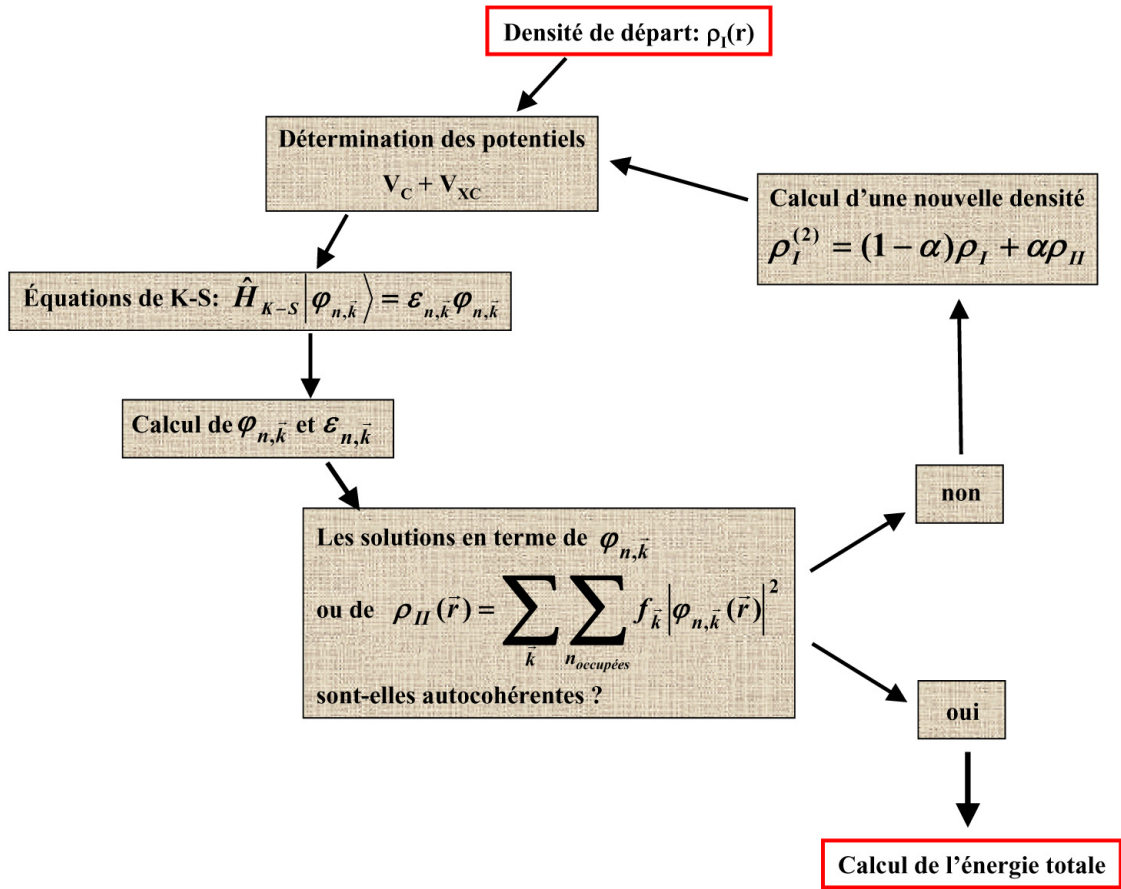
développées efficacement sur une base d'ondes planes. Le programme ABINIT repose sur ce type d'approche dite « pseudo-potentiel », nous le verrons dans le paragraphe IV.3. La figure I.10 résume la philosophie de ces deux approches.



**Fig. I.10** : Illustration des approches APW (a) et pseudo-potentiel (b).

(a) Les sphères dans lesquelles les fonctions d'onde sont développées sur une base d'harmoniques sphériques sont caractérisées par leur rayon de Muffin Tin  $R_{MT}$ .<sup>29</sup> Les fonctions radiales sont désignées par  $v_l(\vec{r}',\epsilon)$  et les harmoniques sphériques sont les  $Y_{l,m}(\vec{r}')$ . (b) La sphère dans laquelle la fonction d'onde et le potentiel sont « pseudisés » est définie par son rayon de cut-off  $R_{cut-off}$ .<sup>117</sup> Au delà de  $R_{cut-off}$ , pseudo et grandeurs tous électrons sont égales.

Quel que soit le type de base choisi, le calcul de la densité électronique (équation [I.33]) repose ensuite sur la détermination des fonctions d'ondes correspondant à un ensemble suffisant de points  $\vec{k}$  représentatifs de la première zone de Brillouin. A chacun de ces points  $\vec{k}$  est alors associé un poids  $f_{\vec{k}}$  donnant son importance dans le calcul de la densité électronique finale. Il existe plusieurs algorithmes permettant un tel échantillonnage<sup>28</sup> et nous avons utilisé celui de Monkhorst-Pack<sup>118</sup> dans le cadre de cette thèse (pour WIEN2k et ABINIT). N'oublions pas d'autre part que la résolution des équations de Kohn et Sham se fait de manière autocohérente (voir le paragraphe II.2.2). Ainsi, que ce soit dans le cas de WIEN2k ou de ABINIT, la structure électronique d'un système est obtenue après un certain nombre de cycles autocohérents qui ont typiquement l'allure décrite par la figure I.11.



**Fig. I.11** :Allure schématique d'un calcul DFT autocohérent

Suivant les codes de calcul, les étapes qui constituent ces cycles peuvent être différentes. D'autre part, les méthodes de diagonalisation de l'hamiltonien varient aussi : dans le cas de WIEN2k, on opère une diagonalisation totale de l'hamiltonien alors que pour ABINIT, des algorithmes plus efficaces de diagonalisations itératives sont utilisés.<sup>112,11</sup> Enfin, dans la plupart des cas, le calcul de la densité à l'étape n+1 ne se fait pas grâce à un mélange linéaire classique du type  $\rho_I^{(2)} = (1 - \alpha)\rho_I^{(1)} + \alpha\rho_{II}$  mais en suivant un processus plus évolué de type « Broyden » qui favorise la convergence du calcul.<sup>119</sup>

Nous allons maintenant nous attacher à décrire plus en détail chacun des deux codes de calcul : WIEN2k et ABINIT.



## IV.2 De l'approche APW aux approches (F)LAPW et APW+lo : WIEN2k<sup>29,120</sup>

Comme nous l'avons dit précédemment, la méthode APW repose sur l'utilisation de deux types de fonctions de base suivant que l'on décrit la fonction d'onde dans une sphère

$$[I.69] \quad \varphi_{\vec{G}, \vec{k}}^{APW}(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & \text{si } |\vec{r}| \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \vec{G} + \vec{k}} v_l^\alpha(r', \varepsilon) Y_l^m(\vec{r}') & \text{si } |\vec{r}'| < R_{MT}^\alpha \end{cases}$$

atomique ou dans l'espace interstitiel (I):

Dans cette expression  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$  où  $\vec{r}_\alpha$  est la position de l'atome  $\alpha$  dans la maille,  $R_{MT}^\alpha$  est le rayon de muffin tin relatif à l'atome  $\alpha$ . Les coefficients  $A_{l,m}^{\alpha, \vec{G} + \vec{k}}$  sont dépendants de  $\vec{k}$  et déterminés de façon à ce qu'il y ait continuité entre les fonctions de base à la limite de la sphère.<sup>28</sup>  $v_l(r', \varepsilon)$  est solution de l'équation radiale de Schrödinger calculée à la valeur propre  $\varepsilon$ .<sup>28</sup>

$$[I.70] \quad \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \varepsilon \right\} r v_l(r, \varepsilon) = 0$$

Cette équation pose d'emblée l'inconvénient majeur des méthodes APW puisque les  $v_l(r', \varepsilon)$  ne sont de bonnes fonctions de base que si la valeur de  $\varepsilon$  introduite dans [I.70] est proche d'une des valeurs propres cherchées. Comme celles-ci sont inconnues, il faudrait procéder par tâtonnement en supposant une valeur initiale pour  $\varepsilon$ , diagonaliser l'hamiltonien de K-S obtenir une nouvelle valeur propre et la réinjecter dans [I.70] à la manière d'un cycle auto-cohérent. Ce type d'approche devient vite prohibitif pour des systèmes complexes.

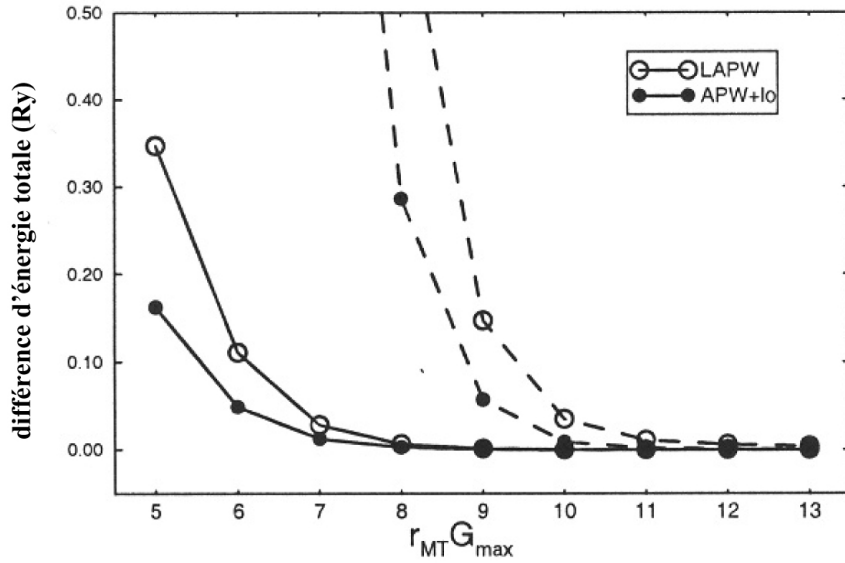
Andersen<sup>121</sup> a alors montré qu'un développement au premier ordre de  $v_l^\alpha(r', \varepsilon)$  dans [I.69] autour d'une énergie de linéarisation  $\varepsilon_l$  apportait suffisamment de flexibilité à la base pour palier aux inconvénients précédents et permettait d'obtenir toutes les valeurs propres en une seule diagonalisation. Ceci a donné naissance aux Linearized APW (LAPW) :<sup>114</sup>

$$[I.71] \quad \varphi_{\vec{G}, \vec{k}}^{LAPW}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & \text{si } |\vec{r}| \in I \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\alpha, \vec{G} + \vec{k}} v_l^{\alpha}(r', \varepsilon_l) + B_{l,m}^{\alpha, \vec{G} + \vec{k}} \dot{v}_l^{\alpha}(r', \varepsilon_l)] Y_l^m(\vec{r}') & \text{si } |\vec{r}'| < R_{MT}^{\alpha} \end{cases}$$

$\dot{v}_l^{\alpha}(r', \varepsilon_l)$  désigne la dérivée de  $v_l^{\alpha}(r', \varepsilon)$  par rapport à l'énergie calculée en  $\varepsilon_l$ . Le coefficient  $B_{l,m}^{\alpha, \vec{G} + \vec{k}}$  est obtenu par continuité de la dérivée première à la surface de la sphère et la  $\varphi_{\vec{G}, \vec{k}}^{LAPW}$  est toujours dépendante de  $\vec{k}$ . Cette flexibilité est obtenue au prix d'une erreur très faible sur les valeurs propres et sur les fonctions d'ondes : de l'ordre de  $(\varepsilon - \varepsilon_l)^4$  et  $(\varepsilon - \varepsilon_l)^2$  respectivement.<sup>122</sup> Plus tard, Sjöstedt *et al.*<sup>123</sup> ont suggéré un autre type de base où la flexibilité n'est plus apportée sous forme d'un terme  $\dot{v}_l^{\alpha}(r', \varepsilon_l)$  mais par l'ajout d'orbitales localisées dans la sphère. Dans ce type de base, appelée APW+lo, les fonctions locales ont la forme suivante :

$$[I.72] \quad \varphi_{l,m}^{\alpha, lo}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } |\vec{r}| \in I \\ [A_{l,m}^{\alpha, lo} v_l^{\alpha}(r', \varepsilon_l^{\alpha}) + B_{l,m}^{\alpha} \dot{v}_l^{\alpha}(r', \varepsilon_l^{\alpha})] Y_l^m(\vec{r}') & \text{si } |\vec{r}'| < R_{MT}^{\alpha} \end{cases}$$

Les bases APW+lo permettent en général une convergence plus rapide que l'approche LAPW (voir la figure I.12).<sup>123</sup> L'orbitale locale n'est plus dépendante de  $\vec{k}$  et les coefficients  $A_{l,m}^{\alpha, lo}$  et  $B_{l,m}^{\alpha, lo}$  sont déterminés par normalisation et la condition que l'orbitale s'annule à la surface de la sphère. Dans cette thèse, les deux approches ont été utilisées.



**Fig I.12** : Comparaison de la convergence des bases APW+lo et LAPW sur le calcul de l'énergie totale du Cu ( $R_{MT} = 2.35$  u.a.). Les lignes pointillées correspondent aux lignes pleines multipliées par 100.<sup>123</sup>

Les bases LAPW et APW+lo s'appliquent parfaitement à la description d'électrons de valence et contrairement aux méthodes pseudo-potentiel, aucune approximation n'est faite sur la forme de la fonction d'onde. Les électrons de cœur, confinés dans la sphère, sont eux traités séparément par un calcul de type atomique.<sup>124,125</sup> Cependant les états intermédiaires appelés semi-cœur, et correspondant à des états de cœur étendus hors de la sphère, peuvent poser des problèmes. Etant en général à des énergies très différentes de celles des états de valence, leur traitement convenable requiert une deuxième énergie de linéarisation sous peine de voir apparaître des états fantômes.<sup>28</sup> Ceci se fait grâce à l'introduction d'un nouveau jeu d'orbitales localisées, appelées  $\varphi_{l,m}^{\alpha,LO}$ .<sup>29</sup> Le concept est différent de celui des  $\varphi_{l,m}^{\alpha,lo}$  mais donne des résultats très satisfaisants.<sup>126</sup> Ce dernier point est très important en ce qui nous concerne puisque les états 1s du Li ainsi que les niveaux 3p des métaux de transitions (éléments souvent utilisés dans les matériaux pour électrodes de batteries au Li) sont des états de semi-cœur. La notion essentielle dans la construction de  $\varphi_{l,m}^{\alpha,LO}$  est l'introduction d'une deuxième énergie de linéarisation et de trois coefficients A, B et C indépendants de  $\vec{k}$ . Ils sont calculés de façon à garantir la condition de normalisation et la continuité de la fonction et de sa dérivée à la surface de la sphère.

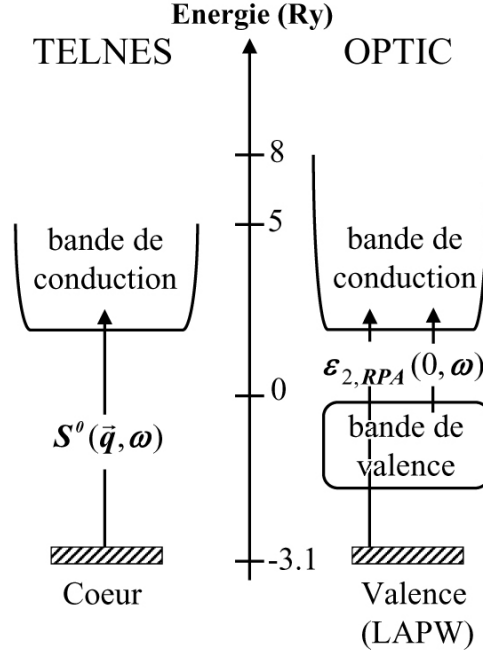
En résumé, WIEN2k permet le traitement des fonctions d'onde dans tout l'espace et sans aucune approximation sur leur forme (en ce sens les potentiels calculés sont eux aussi exacts) ainsi que le traitement de tous les électrons. C'est un code de type « tous électrons » et

« potentiel complet » donc extrêmement précis. La majorité des calculs de cette thèse ont donc été réalisés avec ce programme.

En effet, au-delà du calcul de structure électronique pur, le programme TELNES (disponible dans le logiciel WIEN2k<sup>120</sup>) permet la simulation de structures ELNES basées sur le calcul du facteur de structure dynamique de particules indépendantes  $S^0(\vec{q}, \omega)$  déduit de l'expression [I.51] de la section efficace de diffusion<sup>75</sup> (voir chapitre III.1). Puisque l'état initial de la fonction d'onde dans cette expression est supposé être un état de cœur, le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  est réalisé en ne calculant l'élément de matrice de [I.51] que dans la sphère atomique ( $|\varphi_i\rangle$  étant nul à l'extérieur) et en considérant une description atomique de  $|\varphi_i\rangle$ . Pour tenir compte de la durée de vie de l'état excité en fonction de son énergie, les résultats obtenus sont ensuite convolués par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur variable comme il est expliqué par Moreau *et al.*<sup>55</sup> En revanche, l'élargissement lié la durée de vie du trou de cœur peut être négligé pour un atome aussi léger que le lithium.

D'autre part, le programme OPTIC<sup>98</sup> donne accès au calcul de la fonction diélectrique transverse totale pour un moment transféré nul (et donc à la fonction de perte d'énergie pour un système cubique : équation [I.57]) dans l'approximation RPA. L'expression de  $\varepsilon_{2,RPA}(0, \omega)$  est calculée en évaluant une expression tirée de celle de  $\chi_{\vec{G}, \vec{G}}^0$ , en ne considérant que les composantes  $\vec{G}, \vec{G}' = \vec{0}$  de la matrice : c'est l'approximation des grandes longueurs d'onde dans laquelle les effets de champs locaux ne sont pas inclus car la complexité de la base utilisée rend l'inversion [I.64] très coûteuse en temps de calcul.<sup>98</sup> L'expression de  $\varepsilon_{2,RPA}(0, \omega)$  est formellement identique à [I.51] prise dans l'approximation dipolaire en considérant, pour chaque atome, toutes les transitions possibles au sein du matériau. Ce programme étant développé pour simuler les spectres de pertes proches, seuls les états de valences sont inclus dans le calcul.  $\varepsilon_1(0, \omega)$  est ensuite déduit de  $\varepsilon_2(0, \omega)$  grâce à une transformation de Kramers-Kronig.<sup>61</sup>

Ces deux approches (calculs TELNES et OPTIC) ont été utilisées pour obtenir le seuil K du lithium dans différents composés et sont schématisées par la figure I.13.



**Fig I.13** : Schéma illustrant le fonctionnement des codes TELNES et OPTIC. La faible énergie de liaison des états  $1s$  du lithium permet leur description soit en états de cœur soit de valence. Le seuil  $K$  du lithium peut donc être simulé via le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  ou de  $\epsilon_{2,RPA}(0, \omega)$ .

Puisque aucun des codes de calculs disponibles dans WIEN2k ne permet d'inclure les effets champs locaux dans le calcul du seuil  $K$  du lithium, nous nous sommes aussi intéressés aux méthodes pseudo-potential : la simplicité de la base utilisée associée à un moins grand nombre d'électrons traités permet en effet d'y avoir accès.

#### IV.3 Approche pseudo-potential : ABINIT/DP

L'intérêt d'utiliser une méthode basée sur des ondes planes a été, dans notre cas, de pouvoir calculer la fonction diélectrique totale d'un matériau en y incluant les effets de champs locaux. Ceci est possible grâce au code DP<sup>127</sup> avec lequel les effets dus à l'inversion [I.64] sont accessibles. Ce code est basé sur l'approche diélectrique décrite dans la partie III et notamment sur le calcul de la fonction de réponse de particules indépendantes  $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0$  [I.60] dans laquelle sont introduites les fonctions d'onde et valeurs propres de K-S calculées par ABINIT.<sup>128,129</sup> DP permet aussi le calcul de fonctions de réponse  $\chi$  dans laquelle sont inclus des effets de corrélation grâce à divers noyaux d'échange corrélation  $f_{xc}$  (voir figure I.9). Des calculs TD-LDA ou d'excitons via d'autres fonctionnelles<sup>105</sup> peuvent ainsi être réalisés ; nous ne nous sommes cependant pas intéressés à ce type d'approche.

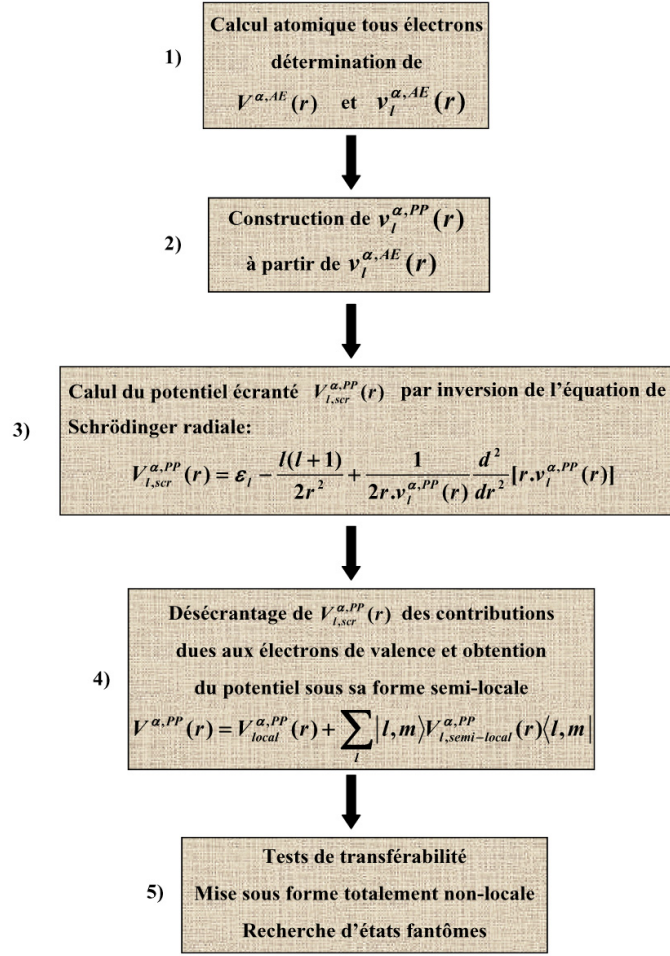
L'approche pseudo-potential se base sur les hypothèses suivantes :

$$[I.73] \quad \begin{cases} V^{\alpha,PP}(\vec{r}) = V^{\alpha,AE}(\vec{r}) & \text{donc } \varphi_{n,\vec{k}}^{\alpha,PP}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}^{\alpha,AE}(\vec{r}) & \text{si } |\vec{r}| > R_{cut-off} \\ |V^{\alpha,PP}(\vec{r})| < |V^{\alpha,AE}(\vec{r})| & & \text{si } |\vec{r}| < R_{cut-off} \end{cases}$$

où les exposants *PP* (pseudo-potentiel) et *AE* (all electrons) désignent respectivement les grandeurs pseudo-potentiellles et tous électrons et  $\alpha$  l'atome considéré. De plus, il est indispensable que les valeurs propres obtenues avec les pseudo-potentiels soient égales aux valeurs propres tous électrons. Ce type de schéma permet d'obtenir des fonctions d'onde plus douces (voir la figure I.10 (b)) et donc de recourir à un nombre d'ondes planes plus faible pour leur description. Le paramètre important dans [I.72] est le rayon de cut-off puisque c'est lui qui détermine la proportion de « pseudo-grandeurs » par rapport aux grandeurs tous électrons et donc l'écart par rapport à un calcul de référence tous électrons. Un  $R_{cut-off}$  grand donne des fonctions lisses, donc des bases petites : le pseudo-potentiel est dit doux mais sa transférabilité (aptitude à décrire l'atome dans des environnements chimiques différents) peut être mauvaise. A l'inverse, un  $R_{cut-off}$  petit donne un pseudo-potentiel « dur » fortement transférable puisque plus proche d'une situation tous électrons mais nécessitant plus d'ondes planes. Toute la difficulté réside ici dans un choix judicieux de  $R_{cut-off}$  pour la construction du pseudo-potentiel.

Il existe deux grands types de pseudo-potentiels<sup>28</sup>: ceux à norme conservée<sup>130,131,132,133</sup> où on impose à la pseudo-fonction d'onde d'avoir la même norme que la fonction tous électrons et les « ultradoux » où cette contrainte est relâchée.<sup>134</sup> Les calculs ABINIT sont réalisés avec la première catégorie de pseudo-potentiels.

D'une façon très schématique, la génération d'un pseudo-potentiel à norme conservée utilise la procédure décrite sur la figure I.14. Les méthodes diffèrent en général à l'étape 2) dans leur façon de « pseudiser » les fonctions d'ondes radiales  $v_l^{\alpha,AE}(r)$  ou les potentiels  $V_l^{\alpha,PP}$ .



**Fig. I.14** : Schéma de principe de génération d'un pseudo-potential à norme conservée. Les fonctions  $v_l^{\alpha,PP}$  ou  $v_l^{\alpha,AE}$  désignent les solutions de l'équation radiale de Schrödinger.

Cependant, quelle que soit la stratégie utilisée, le pseudo-potential prend une forme semi-locale (étape 4) dans laquelle chaque potentiel  $V^{\alpha,PP}_{l,semi-local}(r)$  opère sur une composante  $l$  de la fonction d'onde. Un pseudo-potential est dit local lorsqu'il est diagonal par rapport aux coordonnées d'espace :  $V(r,r') = V(r)\delta(r-r')$  ; le pseudo-potential semi-local est local suivant la coordonnée radiale et non-local suivant les coordonnées angulaires.<sup>135</sup> La dernière étape du processus consiste à valider le pseudo-potential en testant sa transférabilité (calcul de dérivée logarithmique,<sup>117</sup> et éventuellement comparaison des valeurs propres obtenues à divers degrés d'oxydation). Reste ensuite à le mettre sous une forme totalement séparable (une partie locale et une non-locale<sup>136</sup>) pour augmenter l'efficacité du calcul et tester l'apparition d'éventuels états fantômes liés à cette transformation.<sup>135</sup>

Nos calculs ont porté sur Li, Li<sub>2</sub>O et LiF. Les pseudo-potentials utilisés pour l'oxygène et le fluor sont issus de la base fournie par ABINIT. Nous avons choisi ceux

générés par la méthode développée par Troullier et Martins<sup>133</sup> où la pseudo-fonction d'onde a la forme suivante :

$$[I.74] \quad v_l^{\alpha,PP}(r) = \begin{cases} v_l^{\alpha,AE}(r) & \text{si } r > R_{cut-off} \\ r^l \exp[p(r)] & \text{si } r < R_{cut-off} \end{cases}$$

avec  $p(r) = \sum_{i=0}^6 c_i r^{2i}$  où les  $c_i$  sont des coefficients à déterminer. De plus, tous les pseudo-potentiels utilisés dans cette thèse ont été générés en utilisant la fonctionnelle GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof.<sup>137</sup>

Nous avons dû cependant générer nous même le pseudo-potentiel du Li. En effet, dans la formulation classique des pseudo-potentiels à norme conservée, une seule énergie de référence par moment angulaire est utilisée pour construire les pseudo-fonctions d'onde. Cela revient à n'utiliser qu'un seul projecteur par moment angulaire pour décrire le potentiel non-local. Cette construction ne permet donc pas d'utiliser deux pseudo-fonctions d'onde pour décrire à la fois les états de semi-cœur  $1s$  et les états de valence  $2s$  du lithium. L'approche décrite par Rohlffing *et al.*<sup>138</sup> a été utilisée pour introduire ces états de semi-cœur. Elle consiste à générer un pseudo-potentiel pour le lithium dans sa configuration ionisée ( $1s^2 2s^0$ ) en utilisant une énergie de référence correspondant aux orbitales  $1s$ . Cette génération du pseudo-potentiel a été réalisée avec le code OPIUM.<sup>139</sup> Les développements de Ramer *et al.*<sup>140</sup> y ont été introduits ; ceux-ci permettent une meilleure transférabilité du pseudo-potentiel grâce à l'ajout d'un opérateur  $\hat{A}$  lors du passage de la forme semi-locale à la forme non-locale. De plus, le traitement des orbitales  $1s$  du Li nécessitant un pseudo-potentiel relativement dur, nous avons utilisé les pseudo-potentiels optimisés de Rappe *et al.*<sup>141</sup> afin d'économiser le nombre d'ondes planes nécessaire au calcul. Le détail des paramètres utilisés pour générer le pseudo-potentiel du Li ainsi que les différents tests nécessaires à sa validation (notamment la comparaison à des calculs tous électrons) sont donnés en annexe III.

## Conclusion

Après quelques rappels de mécanique quantique et une description générale de la DFT, nous avons, dans ce premier chapitre, traité les deux théories utilisées pour simuler le seuil K du lithium. La première, la théorie de Bethe, repose sur une approche de type diffusion de particules chargées par des atomes alors que le calcul de la fonction diélectrique est basé sur



la description de la réponse du matériau à une perturbation extérieure. Dans le cas de la perte d'énergie des électrons, cette perturbation est un champ électrique longitudinal. Comme nous l'avons mentionné, et comme nous le verrons au chapitre III, la corrélation entre ces deux approches est très forte et son étude constitue un point important de cette thèse. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons décrit les deux codes de calculs utilisés pour appliquer ces théories à nos composés. Le premier, WIEN2k, repose sur un traitement tous électrons du matériau et constitue notre référence en terme de calcul de structure électronique, de simulation de spectres et de calcul de fonction diélectrique dans l'approximation RPA. Les effets de champs locaux n'étant pas inclus dans ce programme, nous nous sommes aussi tournés vers une approche de type pseudo-potentiel en utilisant les codes ABINIT et DP.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous abordons les aspects expérimentaux de ce travail.

## Bibliographie

- 1 A. Messiah, *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris, 1995).
- 2 L. de Broglie, *Nature* **112**, 540 (1923).
- 3 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique I* (Collection Enseignement des Sciences, Hermann, Paris, 1977).
- 4 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5<sup>ième</sup> édition (Bordas, Paris, 1983).
- 5 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, U.S.A, 1976).
- 6 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique II* (Collection Enseignement des Sciences, Hermann, Paris, 1977).
- 7 E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **81**, 109 (1926).
- 8 E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **80**, 437 (1926).
- 9 E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 489 (1926).
- 10 E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 361 (1926).
- 11 M. Launay, *Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'étude de la structure et du comportement électrochimique de composés à base de métaux de transition*. (Université de Nantes, Nantes, 2003).
- 12 M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- 13 A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (McGraw-Hill Publishing Company, 1989).
- 14 R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science Publication, 1989).
- 15 L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- 16 E. Fermi, *Rend. Accad., Lincei* **6**, 602 (1927).
- 17 E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- 18 N. H. March, *Adv. in Phys.* **6**, 1 (1957).
- 19 R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- 20 P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- 21 E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 627 (1962).
- 22 E. H. Lieb and B. Simon, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 681 (1973).
- 23 N. Balázs, *Phys. Rev.* **156**, 42 (1967).

- 24 P. Gombás, *Die Statistische Theorie des Atomes and ihre Anwendungen* (Springer, Berlin, 1949).
- 25 N. H. March, *Theor. Chem.: A Specialist's Periodic Report* **4**, 92 (1981).
- 26 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- 27 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- 28 D. J. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* (Kluwer Academic, 1994).
- 29 S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-Methods: A Step-by-Step Introduction - Instituut voor kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium, 2002, to be found at <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks> -, 2002).*
- 30 D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- 31 J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665–1668 (1985).
- 32 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 33 J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- 34 W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition* (John Wiley & Sons, New York, 2001).
- 35 V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- 36 P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, et al., *Phys. Rev. B* **63**, 235114 1 (2001).
- 37 J. P. Perdew and M. R. Norman, *Phys. Rev. B* **26**, 5445 (1982).
- 38 L. Hedin and S. Lundqvist, *Solid State Physics* (Academic, New York, 1969).
- 39 O. Gunnarsson, J. Harris, and R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **67**, 3970 (1977).
- 40 A. Marini, G. Onida, and R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **64**, 195125 (2001).
- 41 L. Hedin, *Phys. Rev.* **139**, A796 (1965).
- 42 E. L. Shirley, *Phys. Rev. B* **58**, 9579 (1998).
- 43 M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1418 (1985).
- 44 F. Gygi and A. Baldereschi, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2160 (1989).
- 45 R. Del Sole and R. Girlanda, *Phys. Rev. B* **48**, 11789 (1993).
- 46 W. E. Pickett and C. S. Wang, *Phys. Rev. B* **23**, 4719–4733 (1984).
- 47 M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- 48 J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, et al., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- 49 C.-O. Almbladh and U. von Barth, *Phys. Rev. B* **31**, 3231 (1985).
- 50 J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- 51 C. Göransson, W. Olovsson, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **72**, 134203 (2005).

- 52 J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York,  
1974).
- 53 A. R. Williams, R. A. deGroot, and C. B. Sommers, J. Chem. Phys. **63**, 628 (1975).
- 54 A. T. Paxton, M. v. Schilfgaarde, M. MacKenzie, et al., J. Phys: Condens. Matter **12**,  
729 (2000).
- 55 P. Moreau, F. Boucher, G. Goglio, et al., Phys. Rev. B **73**, 195111 (2006).
- 56 O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- 57 R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*  
(Plenum Press, New York, 1996).
- 58 P. Schattschneider, Ultramicroscopy **28**, 1 (1989).
- 59 R. Del Sole et E. Torino, Phys. Rev. B **29**, 4631 (1984).
- 60 H. Ehrenreich and M. H. Cohen, Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
- 61 J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Raether, et al., (Springer tracts in Modern Physics -  
Springer Verlag, New York), Vol. 54, p. 78.
- 62 A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, et al., Phys. Rev. B **69**, 245419 (2004).
- 63 M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971).
- 64 K. Sturm, Z. Naturforsch. **48a**, 233 (1993).
- 65 B. L. Moiseiwitsch and S. J. Smith, Rev. Mod. Phys. **40**, 238 (1968).
- 66 D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquid* (W. A. Benjamin, New  
York, 1966).
- 67 R. A. Bonham, J. Chem. Phys. **43**, 1933 (1965).
- 68 H. Bethe, Ann. Physik **5**, 325 (1930).
- 69 K. Sturm, Z. Naturforsch **48a**, 233 (1993).
- 70 H. Bethe, Z. Physik **76**, 293 (1932).
- 71 H. Bethe, (H. Geiger et K. Scheel - Springer Verlag, Berlin, 1933), Vol. 24/1, p. 273.
- 72 U. Fano, Phys. Rev. **102**, 385 (1956).
- 73 C. Møller, Ann. Phys. **14**, 531 (1932).
- 74 P. Schattschneider, C. Hébert, H. Franco, et al., Phys. Rev. B **72**, 045142 1 (2005).
- 75 M. Nelhiebel, P.-H. Louf, P. Schattschneider, et al., Phys. Rev. B **59**, 12807 (1999).
- 76 V. J. Keast, A. J. Scott, R. Brydson, et al., Journal of Microscopy **203**, 135 (2001).
- 77 K. Frahm, *Cours de Mécanique Quantique* (DEA Physique de la Matière, Université  
P. Sabatier, Toulouse., 2003).
- 78 D. A. Muller, D. J. Singh, and J. Silcox, Phys. Rev. B **57**, 8181 (1998).
- 79 V. Heine, Solid State Phys. **35**, 1 (1980).

80 V. Serin and L. Calmels, (EELS - EFTEM tutorials, Lausanne, 2004).

81 J. M. Auerhammer and P. Rez, Phys. Rev. B **40**, 2024 (1989).

82 D. K. Saldin and J. M. Yao, Phys. Rev. B **41**, 52 (1990).

83 D. K. Saldin and Y. Ueda, Phys. Rev. B **46**, 5100 (1992).

84 N. Jiang and J. C. H. Spence, Phys. Rev. B **69**, 115112(1) (2004).

85 D. Vlachos, A. J. Craven, and D. W. McComb, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 10799 (2001).

86 T. Sikora, G. Hug, M. Jaouen, et al., Phys. Rev. B **62**, 1723 (2000).

87 Y. Zhu, A. R. Moodenbaugh, G. Schneider, et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 247002 (2002).

88 S. Delsarte, V. Serin, A.-M. Flank, et al., Journal of Solid State Chem. **163**, 163 (2002).

89 A. L. Andukimov, B. Ravel, J. J. Rehr, et al., Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).

90 R. Brydson, J. Phys. D: Appl. Phys. **29**, 1699 (1996).

91 Z. Wu, F. Seifert, B. Poe, et al., J. Phys.: Condensed Matter **8**, 3323 (1996).

92 P. Rez, J. Bruley, P. Brohan, et al., Ultramicroscopy **59**, 159 (1995).

93 J. Neufeld and R. H. Ritchie, Phys. Rev. **98**, 1632 (1955).

94 Z. L. Wang, Micron **27**, 265 (1996).

95 R. H. Ritchie, Phys. Rev. **106**, 874 (1957).

96 R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials, An Introduction for Engineers* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).

97 I. G. Gurubay, Wei Ku, J. M. Pitarke et al., Phys. Rev. B **70**, 201201 (2004).

98 C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, J. Phys.: Condens. Matter, 0402523v1 (2004).

99 V. Olevano, L. Reining, F. Sottile, et al.,  
<http://theory.lsi.polytechnique.fr/codes/dp/dp.html> (1998).

100 P. Nozières and D. Pines, Phys. Rev. **109**, 741 (1958).

101 N. Wiser, Phys. Rev. **129**, 62 (1963).

102 S. L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).

103 C. J. Pickard, *ab initio Electron Energy Loss Spectroscopy* (Chrsit's College, Cambridge, 1997).

104 D. Pines and P. Nozières, *The theory of Quantum Liquids, Vol. 1* (Addison Wesley, Massachussets, 1989).

105 G. Onida, L. Reining, and A. Rubio Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).

106 V. Olevano, Cours GDR-DFT, Lyon 2004 (2004).

107 F. Sottile, V. Olevano, and L. Reining, Phys. Rev. Lett. **91**, 056402 (2003).

108 I. G. Gurtubay, J. M. Pitarke, Wei Ku et al., Phys. Rev. B **72**, 125117 (2005).

109 A. Marini, R. Del Sole, and A. Rubio, Phys. Rev. Lett. **91**, 256402 (2003).

110 B. Arnaud and M. Alouani, Phys. Rev. B **63**, 085208(1) (2001).

111 N. Vast, L. Reining, V. Olevano, et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 037601(1) (2002).

112 M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, et al., Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

113 J. C. Slater, Phys. Rev. **24**, 846 (1937).

114 G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, et al., Phys. Rev. B **64** (2001).

115 J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).

116 L. Kleinman and J. C. Phillips, Phys. Rev. **118**, 1153 (1960).

117 M. Fuchs and M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999).

118 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

119 D. Singh, H. Krakauer, and C. S. Wang, Phys. Rev. B **34**, 8391 (1986).

120 P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Schwarz K., Techn. Universität Wien, Austria, 2001).

121 O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).

122 D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).

123 E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Communications **114**, 15 (2000).

124 J. P. Desclaux, Comput. Phys. Commun. **1**, 216 (1969).

125 J. P. Desclaux, Comput. Phys. Commun. **9**, 31 (1975).

126 D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).

127 V. Olevano, L. Reining, and F. Sottile,  
<http://theory.lsi.polytechnique.fr/codes/dp/dp.html> (1998).

128 ABINIT, <http://www.abinit.org>.

129 X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, et al., Computational Materials Science **25**, 478 (2002).

130 D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

131 G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

132 G. P. Kerker, J. Phys. C : Solid St. Phys. **13**, L189 (1980).

133 N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

134 D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

135 X. Gonze, R. Stumpf, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).

136 L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

- <sup>137</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- <sup>138</sup> M. Rohlfing, P. Krüger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **57**, 6485 (1998).
- <sup>139</sup> OPIUM, <http://opium.sourceforge.net>.
- <sup>140</sup> N. J. Ramer and A. M. Rappe, Phys. Rev. B **59**, 12471 (1999).
- <sup>141</sup> A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, et al., Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).





## **Chapitre II :**

### **Considérations expérimentales**



## Chapitre II : Considérations expérimentales

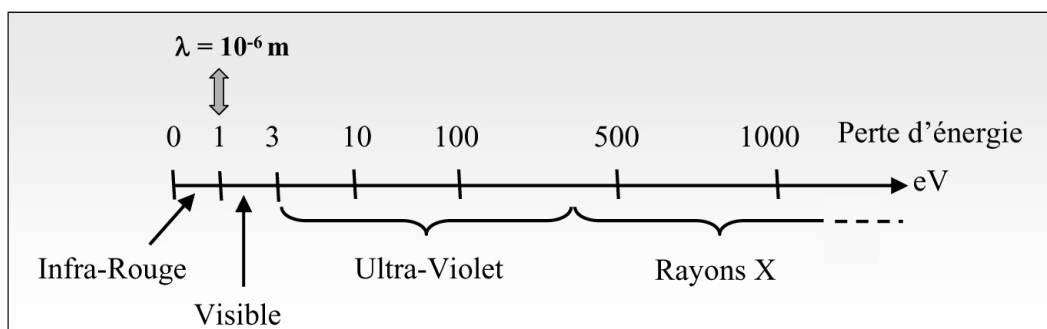
Ce chapitre aborde les aspects expérimentaux de notre travail. Après une brève présentation de l'EELS illustrée de quelques exemples de la littérature, nous présenterons l'appareillage utilisé à savoir un microscope Hitachi HF-2000 associé à un spectromètre GATAN PEELS 666. La partie suivante traitera de la présentation et préparation des échantillons que ce soit en terme de synthèse, stockage ou préparation pour le microscope. Nous insisterons particulièrement sur la nécessité et la difficulté de contrôler l'oxydation de ces échantillons. Enfin, le traitement des spectres fera l'objet de la troisième et dernière partie de ce chapitre.

### *I La perte d'énergie*

Notre but n'est pas ici de donner une vision exhaustive de la perte d'énergie mais simplement de décrire quelques généralités permettant d'en comprendre le principe et de la situer par rapport aux spectroscopies optiques conventionnelles. Pour une vision plus détaillée de la chose, nous renvoyons le lecteur aux ouvrages d'Egerton,<sup>1</sup> de Williams *et al.*<sup>2</sup> ou aux revues de Keast *et al.*<sup>3</sup> et Spence.<sup>4</sup>

#### *I.1 Principe et applications*

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons consiste à analyser le spectre donné par un faisceau d'électrons monocinétiques ayant interagi avec les électrons d'un échantillon. Lors de l'interaction avec le matériau, les électrons perdent une partie de leur énergie : c'est cette perte d'énergie qui est mesurée. Elle couvre une gamme énergétique de l'ordre de 2 keV (voir la figure II.1). Lorsque l'on se place dans l'approximation dipolaire, les résultats obtenus pour des seuils à haute énergie en EELS sont très proches de ceux obtenus par des spectroscopies photoniques, notamment l'absorption des rayons X (XAS : X-Ray Absorption Spectroscopy). En règle générale cependant, la section efficace de diffusion pour les seuils à faibles énergies (< 500 eV) est très supérieure en EELS. Ainsi, ces deux spectroscopies sont le plus souvent utilisées de façon complémentaire : l'EELS à basse énergie (ce qui justifie son utilisation pour observer le seuil K du lithium) et le XAS à haute énergie.

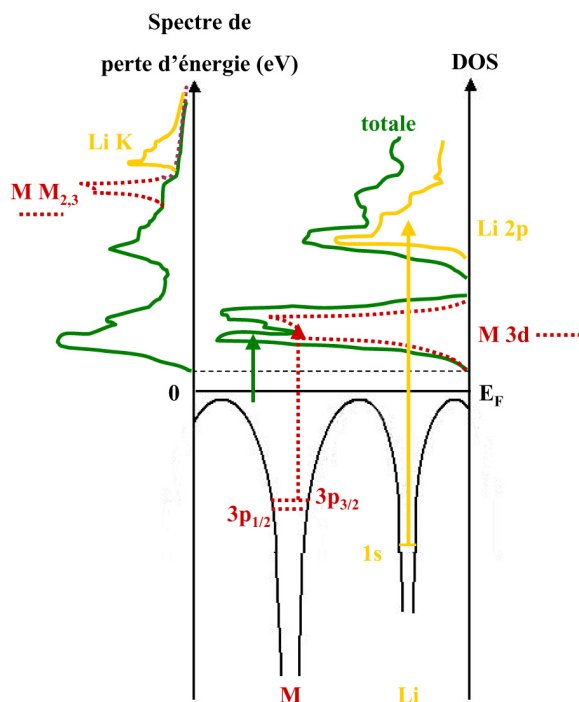


**Fig II.1** : Spectre électromagnétique couvert en EELS.

Les différentes gammes d'énergies sondées en EELS donnent des informations très diverses. La zone des pertes faibles où apparaissent les plasmons<sup>1</sup> ainsi que les excitons dans les isolant ou semi-conducteurs,<sup>5,6</sup> permet la caractérisation de phases,<sup>7</sup> la mesure de gaps<sup>8,9</sup> ou encore la caractérisation d'interfaces.<sup>10</sup> Cette gamme d'énergie s'étend approximativement de 0 à 40 eV et correspond aux excitations de la bande de valence vers la bande de conduction.

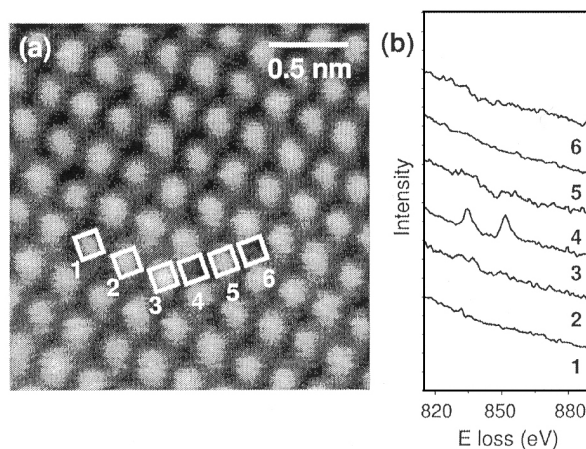
A plus haute énergie se trouvent les pertes de cœur, elles correspondent aux excitations d'électrons de cœur vers la bande de conduction. Les informations que l'on déduit de leur analyse sont là aussi très variées : on peut caractériser l'anisotropie de liaisons chimique,<sup>11</sup> la symétrie de site via l'éclatement des niveaux  $d$  des métaux de transition,<sup>12</sup> le degré d'oxydation de l'atome excité<sup>13,14</sup> ou la composition chimique de l'échantillon.<sup>15</sup> Ainsi l'analyse de ces deux régions du spectre donne accès non seulement à la bande de conduction du matériau mais aussi à sa projection en site (via les pertes de cœur) et en symétrie (via les règles de sélection cf chapitre I). La figure II.2 illustre cet aspect pour des cas que nous avons étudiés au cours de cette thèse : des matériaux lithiés contenant un métal de transition.

L'intérêt principal de l'EELS est de travailler dans un microscope électronique en transmission (TEM) et donc de profiter de tous les avantages inhérents à ce dispositif. En premier lieu, les expériences étant réalisées en transmission, cette spectroscopie est essentiellement sensible au volume. La contamination de surface est donc moins problématique qu'en photoémission X (XPS) par exemple. En revanche, le travail en transmission requiert des échantillons d'une faible épaisseur, de l'ordre de la centaine de nanomètres au maximum.



**Fig II.2** : Illustration des différentes informations apportées par un spectre de perte d'énergie des électrons pour un composé de type  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{A}_z$  où  $M$  désigne un métal de transition et  $A$  un anion (non représenté sur le schéma). Les flèches indiquent les différents types de transition.

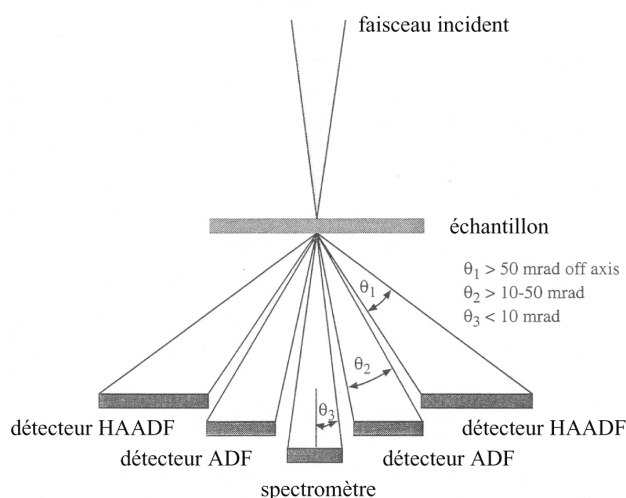
Un autre intérêt de travailler dans un microscope est de pouvoir profiter de la résolution spatiale de l'appareil qui, dans certains STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) corrigés des aberrations sphériques,<sup>16</sup> peut être de l'ordre de l'angström voire moins.<sup>4</sup> Cela a par exemple permis l'acquisition de spectres à l'échelle atomique<sup>17</sup> comme la mesure de seuil  $M_{4,5}$  d'un atome de lanthane présent sous forme d'impureté dans une couche de  $\text{La}_{0,002}\text{Ca}_{0,998}\text{TiO}_3$  (voir figure II.3).



**Fig II.3** : Image Z-contrast (a) d'une couche de  $\text{La}_{0,002}\text{Ca}_{0,998}\text{TiO}_3$ . Les spectres de perte d'énergie donnés en (b) correspondent aux différents sites marqués en (a). On reconnaît clairement le seuil  $M_{4,5}$  du La situé en position 3.<sup>17</sup>

Cet exemple illustre un autre aspect intéressant du travail avec un microscope qui est de pouvoir à la fois enregistrer une image de l'échantillon et acquérir le spectre de perte d'énergie. Les acquisitions d'images se font grâce à des détecteurs de type High Angle Annular Dark Field (HAADF) dont le principe est illustré en figure II.4.

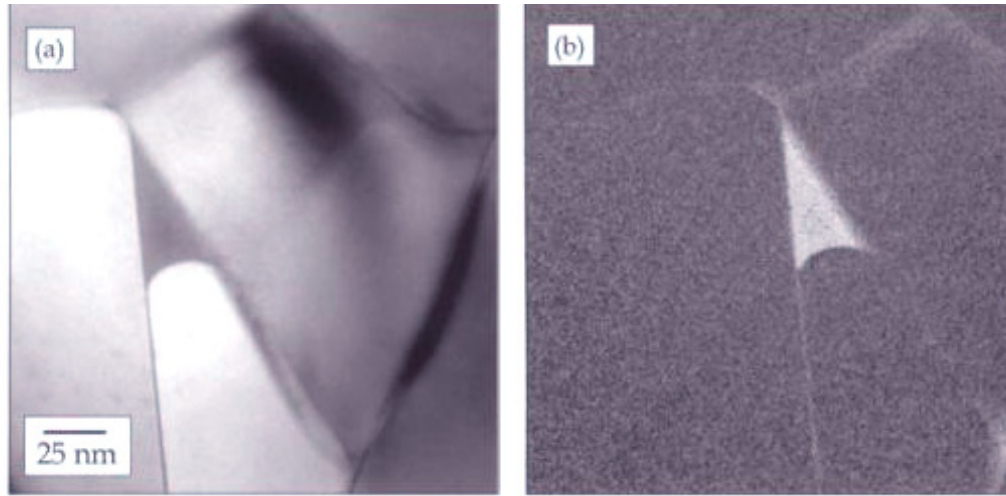
Ces détecteurs collectent les électrons diffusés aux grands angles pour former une image. Ce mode d'imagerie appelé Z-contrast favorise la distinction entre les éléments présents dans l'échantillon.<sup>18</sup>



**Fig II.4 :** Schéma de principe d'une expérience d'acquisition d'image grâce aux électrons diffusés aux grands angles avec un détecteur de type HAADF.<sup>19</sup>

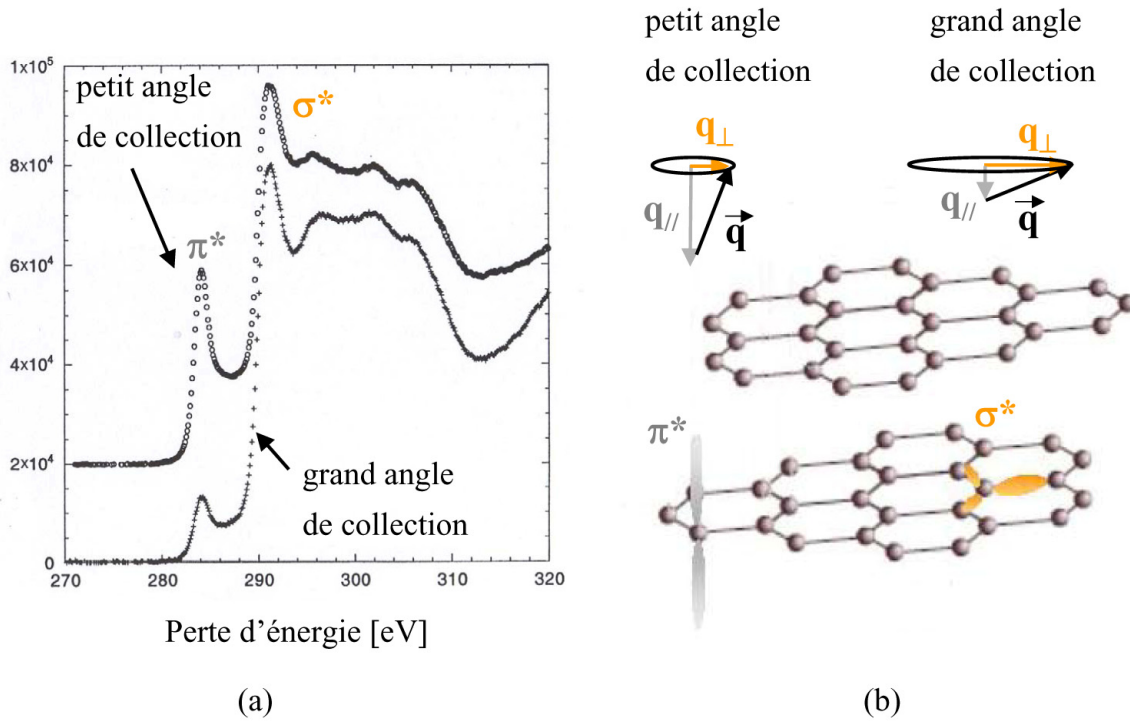
La grande sensibilité des échantillons étudiés au faisceau d'électrons (voir paragraphe II.3.2 de cette partie) ne nous a pas permis de profiter de la résolution spatiale optimale du microscope qui dans notre cas est de l'ordre du nm.

Un autre intérêt majeur de travailler avec une source à électrons est de pouvoir sélectionner les électrons ayant interagi avec le matériau dans une gamme d'énergie donnée et les collecter. Ceci permet par exemple de faire une cartographie des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Ce type d'expérience n'est évidemment pas possible avec des photons puisque ces quanta d'énergie sont absorbés par le matériau lors d'une transition électronique. Un exemple de ce type d'imagerie appelée EFTEM pour Energy Filtered Transmission Electron Microscopy est présenté sur la figure II.5.<sup>20</sup>



**Fig II.5 :** (a) Image conventionnelle d'une triple jonction dans un matériau  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopé au calcium. (b) Image de la même zone filtrée en énergie au seuil K de l'oxygène. Elle met clairement en évidence la ségrégation de l'oxyde au centre de la jonction (en clair sur la figure).

Si les quelques applications que nous venons de montrer sont propres à la perte d'énergie, il existe d'autres types d'expériences se rapprochant très fortement des spectroscopies optiques. En effet, le fait que dans l'approximation dipolaire le moment transféré  $\vec{q}$  joue le même rôle que le vecteur de polarisation de la lumière dans une expérience XAS, permet de mettre en place des protocoles similaires à ceux réalisés en lumière polarisée. Ces différents protocoles ont été comparés par Botton *et al.*<sup>21</sup> Il est ainsi possible de sonder l'anisotropie d'une liaison chimique en collectant des spectres avec différentes orientations relatives de  $\vec{q}$  et de l'échantillon : l'allure du spectre change alors si l'orientation des états électroniques sondés est parallèle (forte intensité) ou perpendiculaire (intensité faible) au vecteur  $\vec{q}$ .<sup>22</sup> Un exemple type est le seuil K du carbone dans le graphite (voir figure II.6) pour lequel les pics  $\pi^*$  (à 285,4 eV) et  $\sigma^*$  (à 292 eV) correspondent respectivement à des états électroniques orientés perpendiculairement aux feuillets de graphite ou localisés dans le plan. L'intensité de ces deux signatures change donc lorsque l'on modifie le rapport des composantes perpendiculaire et parallèle du moment transféré (figure II.6).



**Fig II.6 :** (a) Spectres au seuil K du carbone illustrant la nature anisotrope des feuillets de graphites.<sup>22</sup> (b) L'angle de collection fixe les normes respectives des composantes  $q_{//}$  et  $q_{\perp}$  du moment transféré et donc le poids spectral relatif des signatures spectroscopiques correspondantes.

Ce type d'anisotropie autrement appelé dichroïsme linéaire<sup>23</sup> peut aussi être utilisé pour l'investigation des propriétés magnétiques de matériaux. En effet, le dichroïsme magnétique linéaire peut être relié à  $\langle M^2 \rangle$  où  $M$  désigne l'aimantation du matériau.<sup>24</sup> Des expériences d'EELS<sup>25</sup> ou de XAS<sup>26</sup> ont mis ce phénomène en évidence. Enfin il est possible, tout comme avec les photons, de travailler dans des conditions telles que deux ondes planes déphasées de  $\pi/2$  arrivent sur l'échantillon<sup>27</sup> (l'équivalent d'une polarisation circulaire pour les photons). Ce type d'expérience, appelée dichroïsme circulaire, repose sur l'interférence de ces ondes planes cohérentes et permet d'accéder au Mixed Dynamic Form Factor<sup>28</sup> (terme d'interférence ajouté au facteur de structure dynamique dans l'expression de la section efficace de diffusion). Ce phénomène peut aussi être relié aux propriétés magnétiques du matériau,<sup>29</sup> la différence entre les spectres obtenus en polarisation droite et gauche étant reliée à la valeur moyenne de l'aimantation.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux informations qu'il était possible d'extraire du seuil K du Li dans divers composés. Il n'a pas été question de sonder une quelconque anisotropie dans nos composés, la majorité étant de symétrie cubique, et encore moins des propriétés magnétiques. Nous nous sommes focalisés sur l'interprétation

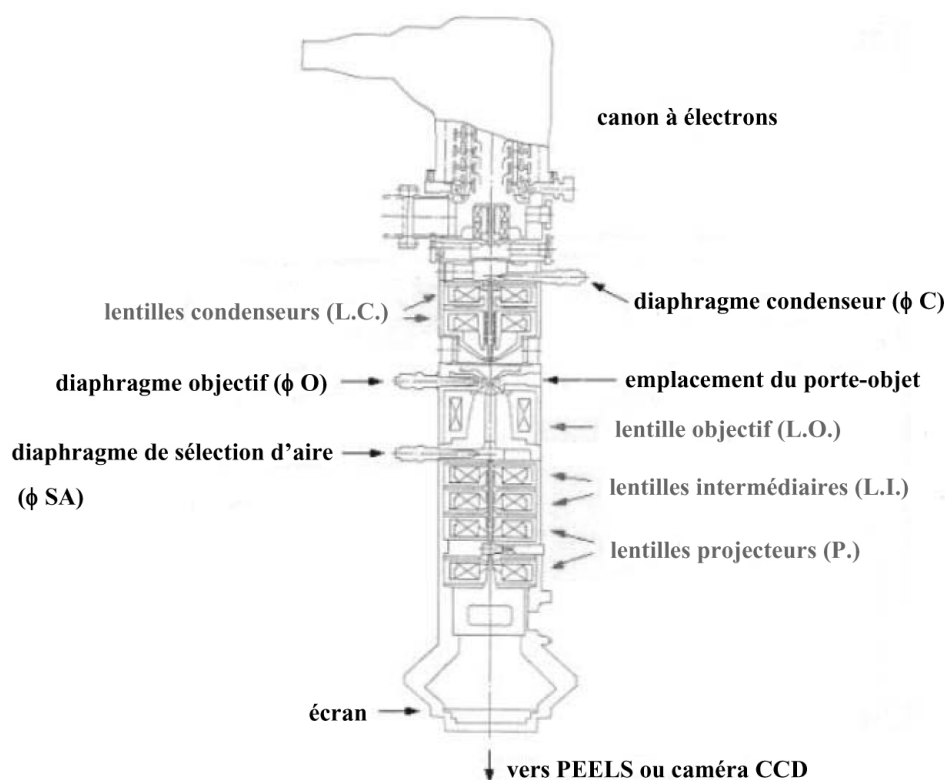


des structures ELNES au seuil K du Li (fig II.2) via leur simulation ainsi qu'à divers effets pouvant les influencer. Avant d'aborder la description de nos échantillons et de leur préparation, nous allons dans un premier temps détailler l'appareillage utilisé.

## ***I.2 Appareillage***

### ***I.2.1 Le microscope***

Toutes les données expérimentales présentées dans cette thèse ont été obtenues avec un microscope Hitachi HF 2000 équipé d'un canon à effet de champ. Outre la caméra CCD permettant l'acquisition d'images, ce microscope est équipé d'un détecteur EDX (Energy Dispersive X-Ray<sup>2</sup>) et évidemment d'un spectromètre EELS, de type GATAN PEELS 666. Ce dernier est constitué d'une barrette de photodiodes sur lesquelles sont dispersés, en fonction de leur énergie, les électrons entrant dans le spectromètre. La figure II.7 donne un schéma du microscope Hitachi.

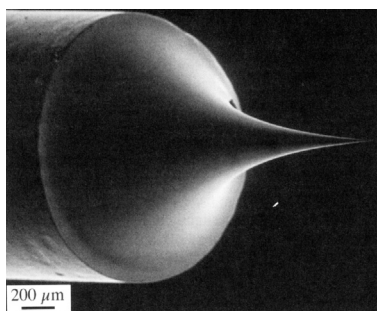


**Fig II.7 :** Schéma du microscope Hitachi HF 2000

L'appareil est constitué de quatre parties principales : la première est destinée à l'illumination de l'échantillon. Elle comprend le canon à électrons, le diaphragme condenseur

( $\phi$  C) permettant de sélectionner une partie des électrons émis et les lentilles condenseurs permettant de condenser plus ou moins le faisceau sur l'échantillon.

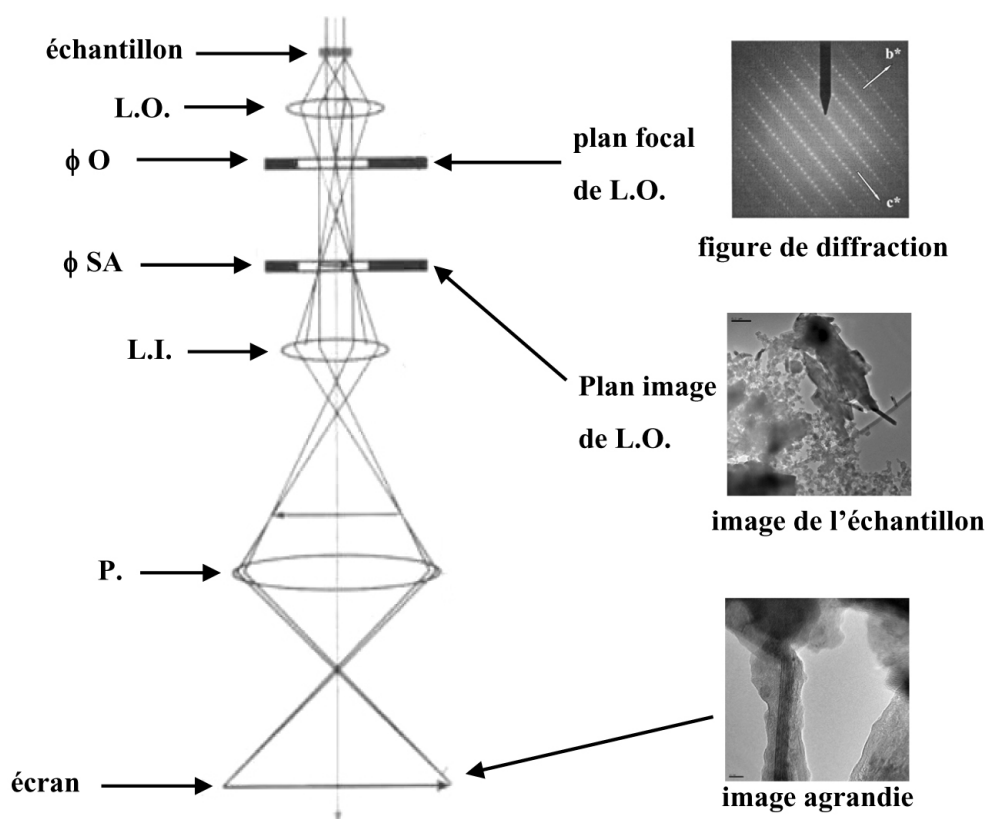
Dans le cas d'un canon à effet de champ, l'émission des électrons se fait par effet tunnel en soumettant une pointe de tungstène (voir la photo en figure II.8) de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à un fort champ électrique ( $10^9$  à  $10^{10}$  V/m). Une fois éjectés, les électrons sont accélérés à une énergie qui, dans notre cas, a été fixée à 100 keV pour toutes les expériences. Les avantages de ce type de source par rapport aux sources thermo-ionique (type filament de  $\text{LaB}_6$ ) sont entre autres d'obtenir une brillance un million de fois supérieure, une meilleure cohérence spatiale du faisceau et enfin une dispersion en énergie des électrons émis bien plus faible ( $\sim 0,3$  eV). Ce dernier point est essentiel puisqu'il conditionne la résolution expérimentale de l'expérience qui, pour les spectres présentés dans cette thèse, est de l'ordre de 0,8 eV (largeur à mi-hauteur du pic élastique).



**Fig II.8** : Photo de la pointe de tungstène d'un canon à effet de champ

La seconde partie du microscope est destinée à la formation de l'image et du cliché de diffraction. Elle comprend le porte-objet, le diaphragme objectif ( $\phi$  O) permettant de limiter l'angle de collection des électrons formant l'image (il permet de sélectionner un ou des spots de Bragg du faisceau transmis), la lentille objectif formant l'image et enfin le diaphragme de sélection d'aire ( $\phi$  SA). Le détecteur EDX (non indiqué sur le schéma) se situe juste au-dessus de l'échantillon pour collecter le maximum de photons.

Le trajet optique des électrons dans la partie basse du microscope est indiqué sur la figure II.9 : la figure de diffraction se forme dans le plan focal de la lentille objectif et l'image dans le plan image. C'est dans ce dernier plan que le diaphragme de sélection d'aire est inséré et peut ainsi permettre de sélectionner une partie des électrons formant l'image.

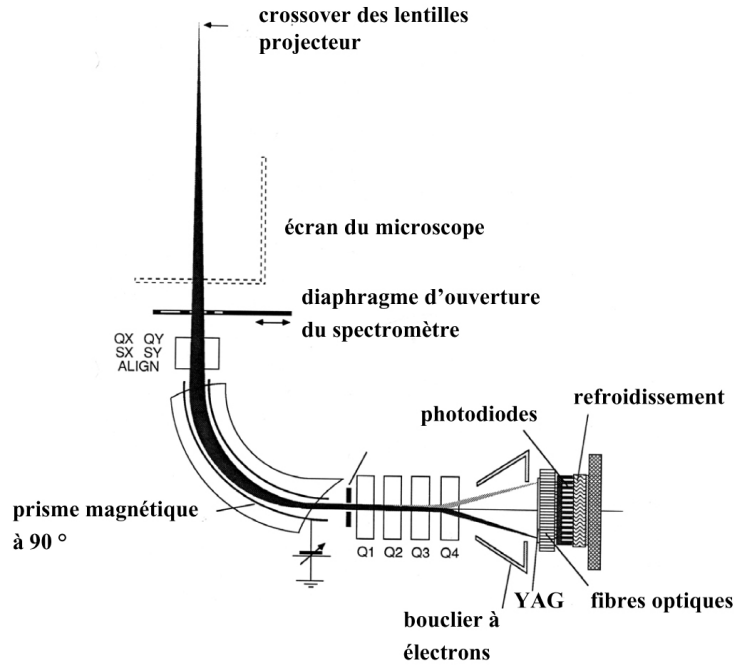


**Fig II.9 :** *Trajet optique des électrons dans le microscope. Les différentes lentilles (L.O., L.I. et P.) et diaphragmes ( $\phi O$ ,  $\phi SA$ ) sont indiqués.*

La troisième section est constituée des lentilles intermédiaires (L.I.) servant à donner une image agrandie de celle formée par la lentille objectif et enfin des lentilles projecteurs (P.) qui donnent l'image finale vue par l'expérimentateur sur l'écran. Sous l'écran se trouvent le PEELS ainsi que la caméra CCD. Il existe de nombreux ouvrages détaillant toutes les subtilités du microscope électronique en transmission (une bibliographie est donnée sur le site de la société française de microscopie <http://sfmu.free.fr/publications/BIBLIOGRAPHIE.HTML>), on pourra par exemple se référer à la série d'ouvrages publiés par Williams et Carter<sup>30</sup> ou au site internet réalisé par F. Houdellier sur le TEM.<sup>31</sup>

### ***1.2.2 Le spectromètre***

Le spectromètre que nous avons utilisé pour enregistrer tous les spectres est un détecteur parallèle GATAN modèle 666 placé sous la colonne du microscope (figure II.7). La figure II.10, extraite du manuel de l'utilisateur,<sup>32</sup> en donne le principe.

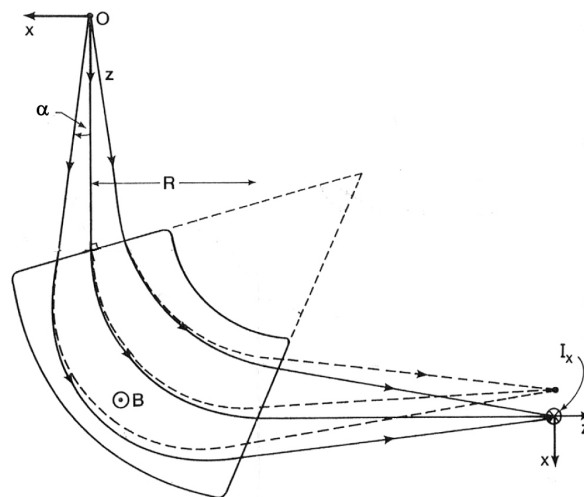


**Fig II.10 :** Schéma du spectromètre GATAN PEELS 666. Les lentilles quadrupolaires sont indiquées par des *Q* et les sextupolaires par des *S*. Le plan objet du spectromètre est fixé au crossover des lentilles projecteurs.

Ce détecteur est constitué de quatre éléments principaux : le prisme magnétique, les quatre lentilles quadrupolaires  $Q_1$  à  $Q_4$ , le cristal de YAG (Yttrium Aluminium Garnet :  $Y_3Al_5O_{12}$ ) et la barrette de photodiodes de silicium. Le plan objet du spectromètre est placé au crossover des lentilles projecteur du microscope (nous en reparlerons dans le prochain paragraphe). C'est l'image présente à ce crossover qui est projetée sur la barrette de photodiodes. Les électrons issus de ce point passent au centre du diaphragme d'ouverture du spectromètre, sont focalisés par les lentilles magnétiques quadrupolaires  $Q_x$  et  $Q_y$  et sextupolaires  $S_x$  et  $S_y$  dans le prisme magnétique où ils subissent une première dispersion en énergie. Dans un tel prisme, schématisé par la figure II.11, les électrons sont soumis à un champ magnétique  $\vec{B}$  perpendiculaire à leur trajectoire. Celle-ci est alors défléchie en fonction de leur vitesse  $v$  (*i. e.* de leur énergie) suivant un rayon  $R$  ayant l'expression suivante :<sup>1</sup>

$$[II.1] R = \left( \frac{\gamma m_e}{eB} \right) v$$

où  $\gamma$  est le terme de correction relativiste.



**Fig II.11** : Schéma simplifié du prisme magnétique à l'entrée du spectromètre. Les électrons issus du crossover O des lentilles projecteur arrivant à des vitesses différentes sont focalisés à différents points  $I_x$  du plan image du prisme.

On pourra trouver une analyse détaillée de cette figure dans l'ouvrage d'Egerton.<sup>1</sup> Le prisme sert également à focaliser en un même point du plan objet du détecteur les électrons déviés d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'axe optique.

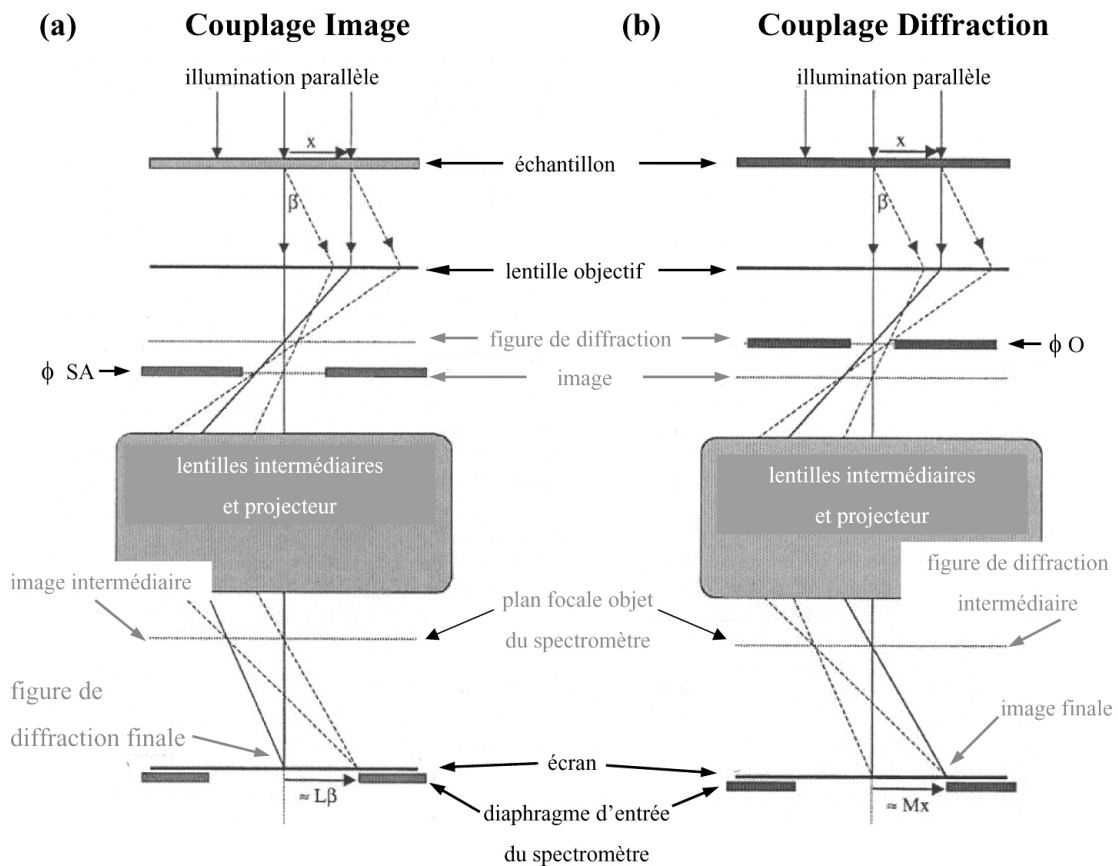
La dispersion de ces électrons est ensuite augmentée par les quatre lentilles quadrupolaires  $Q_1$  à  $Q_4$  (voir figure II.10) : le courant dans ces lentilles fixe la dispersion effective du spectromètre. Les électrons sont alors projetés sur le scintillateur : un cristal de YAG. Ce matériau permet la conversion des électrons en photons (par excitation puis désexcitation radiative de ses atomes) qui sont ensuite guidés via des fibres optiques sur le détecteur à proprement parler : une barrette de 1024 photodiodes en silicium elles même reliées à un système électronique. Tous les détails de ce montage peuvent être trouvés dans le guide de l'utilisateur du spectromètre.<sup>32</sup> Les diodes sont refroidies par effet Peltier pour éviter un fond noir trop important (comptage de coups sans illumination).

Hormis les problèmes d'aberrations et d'instabilité de l'électronique qui peuvent être rencontrés,<sup>1,32</sup> l'utilisateur d'un tel dispositif peut être confronté à trois problèmes majeurs avec ce type de détecteur.<sup>3</sup> D'une part, le YAG étant un isolant, il se charge sous l'effet du faisceau d'électrons ce qui peut rendre sa réponse très inhomogène. Il faut donc avant toute utilisation l'illuminer de façon homogène pendant quelques minutes (temps nécessaire à une charge complète) pour obtenir le gain de l'appareil. Chaque spectre est ensuite corrigé de ce gain afin d'obtenir une réponse fiable. D'autre part, même si les photodiodes sont refroidies, il subsiste toujours un fond noir. Nous avons donc, pour chaque enregistrement, collecté ce fond

noir dans les mêmes conditions d'acquisition que l'expérience et l'avons systématiquement soustrait des spectres expérimentaux. De plus, il est nécessaire lorsque l'on acquiert un spectre de pertes de cœur après un spectre de pertes proches, de s'assurer de l'absence de pic rémanent dû à l'intensité très importante du pic élastique. Tous ces effets ainsi que les effets de dérive ont été contrôlés pour l'acquisition des spectres expérimentaux.

### 1.2.3 Couplage des deux appareils

Il existe deux modes d'acquisition de spectre EELS (figure II.12) suivant que le plan focal objet du spectromètre est couplé au plan image ou au plan focal de la lentille objectif.<sup>3,2,32</sup> Le premier cas est appelé couplage image, l'expérimentateur voit alors le cliché de diffraction de l'échantillon sur l'écran. Dans ces conditions, c'est le diaphragme d'entrée du spectromètre et la longueur de caméra qui fixent l'angle de collection de l'expérience, c'est à dire la valeur maximum de  $q_{\perp}$  prise en compte dans l'acquisition des spectres (voir la figure II.6 (b)).



**Fig II.12 :** Schéma des configurations optiques pour un microscope utilisé en couplage image (a) ou couplage diffraction (b).  $\beta$  est l'angle de collection,  $M$  le grossissement du microscope et  $L$  la longueur de caméra.

Par ailleurs, la zone de l'échantillon contribuant au spectre est fixée par le diaphragme de sélection d'aire ( $\phi$  SA) ou la taille de sonde. Ce type de couplage est préférentiellement utilisé pour la quantification d'éléments chimiques ou pour des expériences résolues spatialement, puisque l'on peut profiter de la taille de sonde optimum de l'appareil.

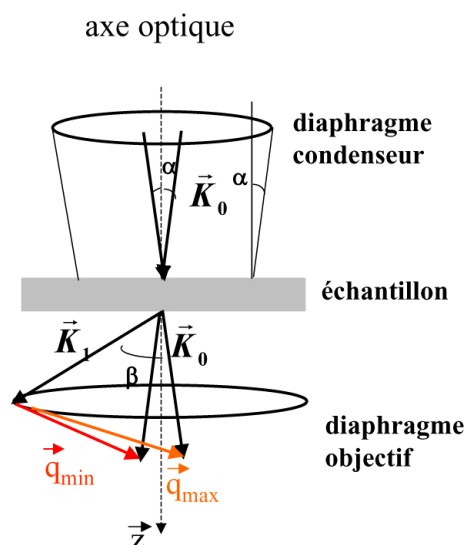
Lorsque le couplage diffraction est utilisé (figure II.12 (b)), l'expérimentateur voit l'image agrandie de l'échantillon sur l'écran du microscope et le spectromètre EELS est couplé au cliché de diffraction. C'est alors le diaphragme objectif qui fixe l'angle de collection de l'expérience. La zone de l'échantillon contribuant au spectre est sélectionnée grâce à la projection du diaphragme d'ouverture du spectromètre dans le plan de l'écran. Contrairement au couplage image, ce type de couplage n'est pas adapté aux expériences résolues spatialement car il est fortement sensible aux aberrations chromatiques induites par la lentille objectif.<sup>2</sup> En revanche, il est adapté pour l'enregistrement de spectres résolus en énergie. Nous avons donc utilisé ce mode de couplage pour chacune de nos expériences. En effet, nous avons, dans pratiquement tous les cas, travaillé avec des tailles de sondes très grandes (de l'ordre de 400 nm de diamètre) par rapport aux capacités de l'appareil puisque les échantillons se sont tous avérés sensibles au faisceau. Une telle taille de sonde permet en revanche d'améliorer la statistique dans l'acquisition des spectres.

Comme le montre la figure II.6, l'angle de collection a une importance cruciale lors de l'acquisition des spectres. Au-delà des considérations d'anisotropie évoquées précédemment, il doit de plus être fixé de façon à inclure l'angle caractéristique de diffusion inélastique,  $\vartheta_E$ , donné par l'expression suivante :<sup>3</sup>

$$[\text{II.2}] \quad \vartheta_E = \frac{E}{\gamma m_e v^2}$$

où  $E$  désigne l'énergie perdue par les électrons et  $v$  la vitesse de l'électron incident. En pratique, on prend un angle de collection environ deux à trois fois supérieur à  $\vartheta_E$  qui dans le cas du Li est de l'ordre de 0,3 mrad. Comme nous le verrons plus tard, nous avons utilisé pour toutes les expériences un angle de collection beaucoup plus grand afin d'obtenir une statistique importante. Enfin, la connaissance des angles de collection  $\beta$  et de convergence  $\alpha$  (en général très faible dans un TEM) permet lorsque c'est possible de prendre en compte dans les simulations de spectres la géométrie de diffusion de l'expérience. La section efficace donnée par l'équation [I.51] est alors intégrée sur toutes les valeurs de  $\bar{q}$  correspondant aux conditions fixées par les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  (figure II.13). La décomposition des vecteurs de

diffusion  $\vec{q}$  suivant leurs composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe optique redonne les notations de la figure II.6.



**Fig II.13** : Définition des vecteurs  $\vec{q}$  de diffusion possible en fonction des angles de convergence  $\alpha$  et de collection  $\beta$  en couplage diffraction.  $\vec{K}_0$  et  $\vec{K}_1$  sont les vecteurs d'ondes de l'électron rapide avant et après interaction.

Une telle intégration est réalisée numériquement par le programme TELNES en sommant les spectres obtenus pour les différents vecteurs  $\vec{q}$  d'un maillage défini par l'utilisateur. Le plus petit maillage envisageable correspond à un angle de collection nul où seules les composantes parallèles de  $\vec{q}$  sont prises en compte. Le programme OPTIC ayant en revanche été développé pour simuler les spectres optique, l'approximation est faite que le moment transféré est négligeable : le calcul est réalisé en  $\vec{q} = \vec{0}$ . C'est là une différence majeure entre les deux programmes. Enfin, les calculs réalisés avec DP ne permettent pas non plus l'intégration en  $\vec{q}$ , mais l'utilisateur peut choisir de faire le calcul suivant un vecteur de diffusion donné.

Après cette brève description du dispositif de mesure, nous allons décrire les échantillons observés, leur préparation pour le microscope et expliciter les paramètres expérimentaux utilisés pour chaque composé.

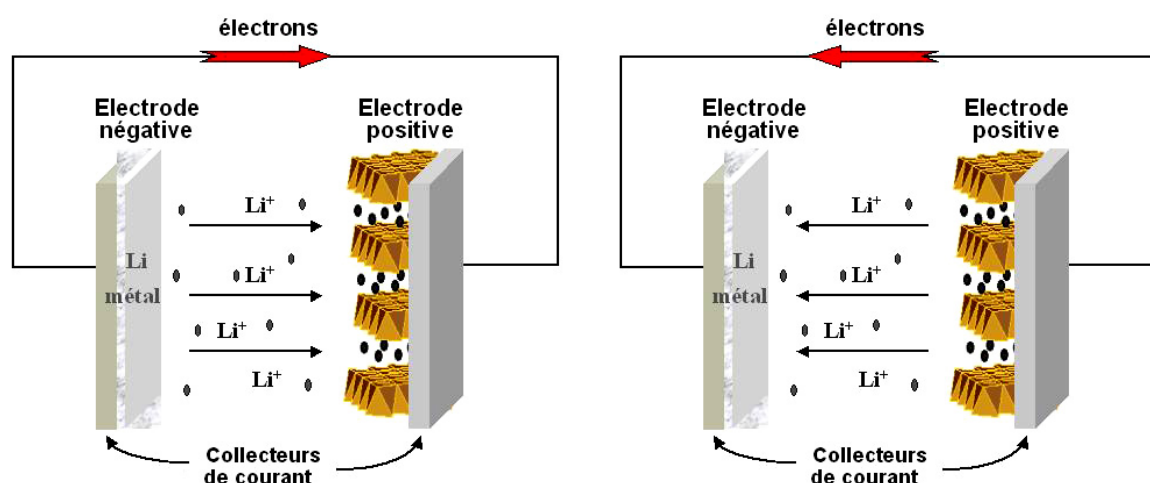


## II Présentation, préparation et observation des échantillons

### II.1 Les matériaux pour batteries au lithium

#### II.1.1 Un petit mot sur les batteries

Les batteries au Li sont des générateurs capables de stocker de façon réversible l'énergie électrique sous forme chimique. Les applications de tels dispositifs sont multiples : l'électronique portable (dans lequel elles tiennent une place importante), le développement de la voiture électrique et bien d'autres. En effet, ces générateurs présentent une durée de vie et une densité d'énergie bien plus élevée que les systèmes salins ou alcalins classiques.<sup>33</sup> Leur principe est illustré sur la figure II.14:

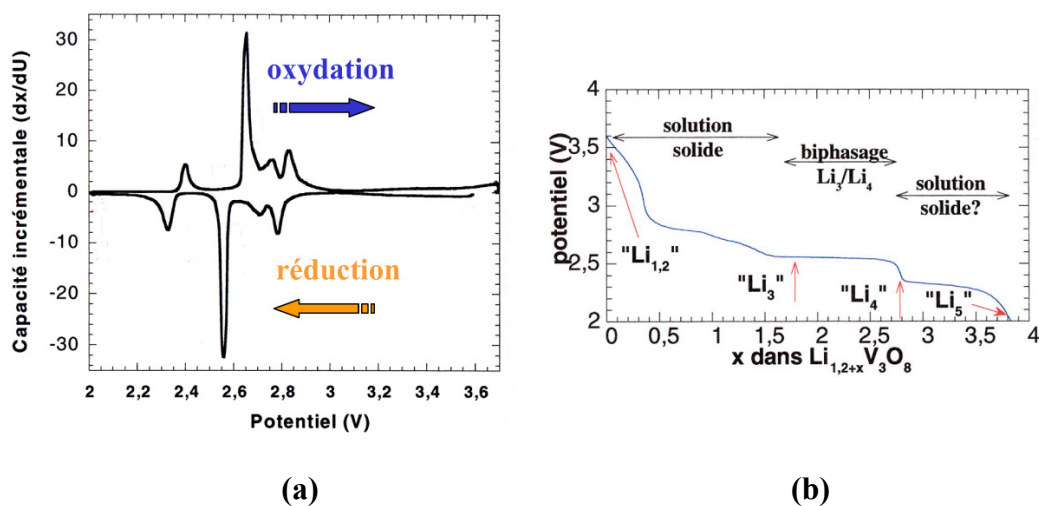


**Fig II.14 :** Schéma de principe d'une batterie au Li : à gauche en mode générateur (phase de décharge) et à droite en mode récepteur (phase de charge) <sup>34</sup>

Schématiquement, ces générateurs, comme tous les accumulateurs chimiques, fonctionnent par réaction d'oxydoréduction entre une électrode négative (espèce à bas potentiel électrochimique) et une positive (espèce à haut potentiel électrochimique) : ces réactions « redox » s'accompagnent d'une libération d'électrons en décharge (schéma de gauche de la figure II.14). Pour les batteries au Li, le potentiel de référence est celui du couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . L'intérêt du lithium réside dans sa faible masse molaire ( $6.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) permettant d'améliorer la capacité spécifique de l'électrode (la quantité d'électricité qu'elle peut fournir par unité de masse), et son bas potentiel (c'est le métal le plus réducteur :  $-3.04 \text{ Volts}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène).<sup>35,36</sup> Pour ces batteries, la décharge s'accompagne

d'une migration d'ions  $\text{Li}^+$  dans l'électrolyte (liquide ou gel) de l'électrode négative vers la positive, le phénomène inverse permettant la recharge de ces dernières (schéma de droite de la figure II.14).

La densité d'énergie qu'un accumulateur peut libérer est fonction à la fois de son potentiel de fonctionnement et de sa capacité, ces deux quantités étant directement liées à la chimie du système. Le potentiel d'une batterie est déterminé par la différence entre les potentiels auxquels se produisent les réactions d'oxydoréduction à chacune des électrodes. La capacité, quant à elle, représente la quantité d'électricité fournie lors des réactions électrochimiques. Cette quantité est souvent rapportée à une unité de masse et est exprimée en Ah/kg. Le produit du potentiel moyen par la capacité donne la densité d'énergie délivrée par la batterie ; elle est exprimée en Wh/kg. La figure II.15 présente deux des courbes typiques basées sur ces grandeurs permettant de caractériser le comportement électrochimique d'une électrode en fonctionnement. Elles se rapportent ici aux composés  $\text{Li}_{1,2+x}\text{V}_3\text{O}_8$ .

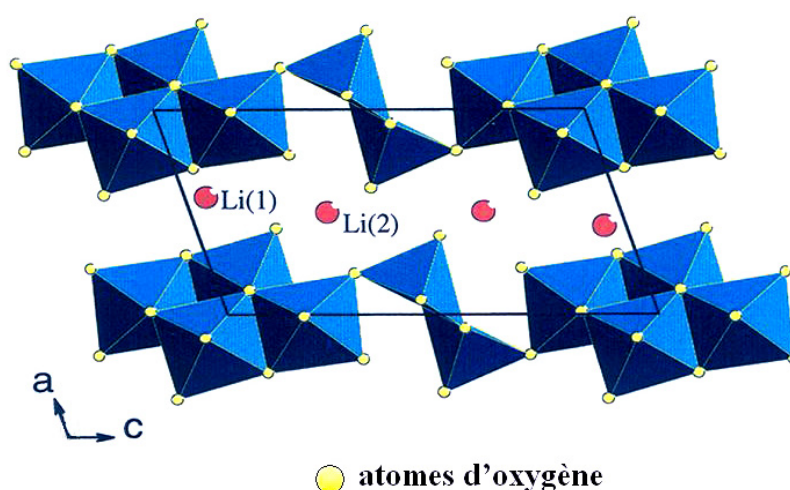


**Fig II.15** : Courbe de capacité incrémentale (a) et de potentiel en fonction de la composition (b) pour les bronzes de vanadium de formulation  $\text{Li}_{1,2+x}\text{V}_3\text{O}_8$ <sup>34</sup>

La première de ces deux courbes (a) donne la variation de la capacité en fonction d'un incrément de potentiel appliqué à la batterie en oxydation (incrément de potentiel positif) et en réduction. Chaque pic correspond à un mécanisme électrochimique. La seconde (b) donne la variation du potentiel de fonctionnement de la batterie en fonction du taux d'insertion en Li. L'allure de cette courbe renseigne sur le comportement thermodynamique du composé. Nous retrouverons ce type de courbes dans l'étude des phases  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ .

### II.1.2 Les matériaux pour batteries : composés d'intercalation

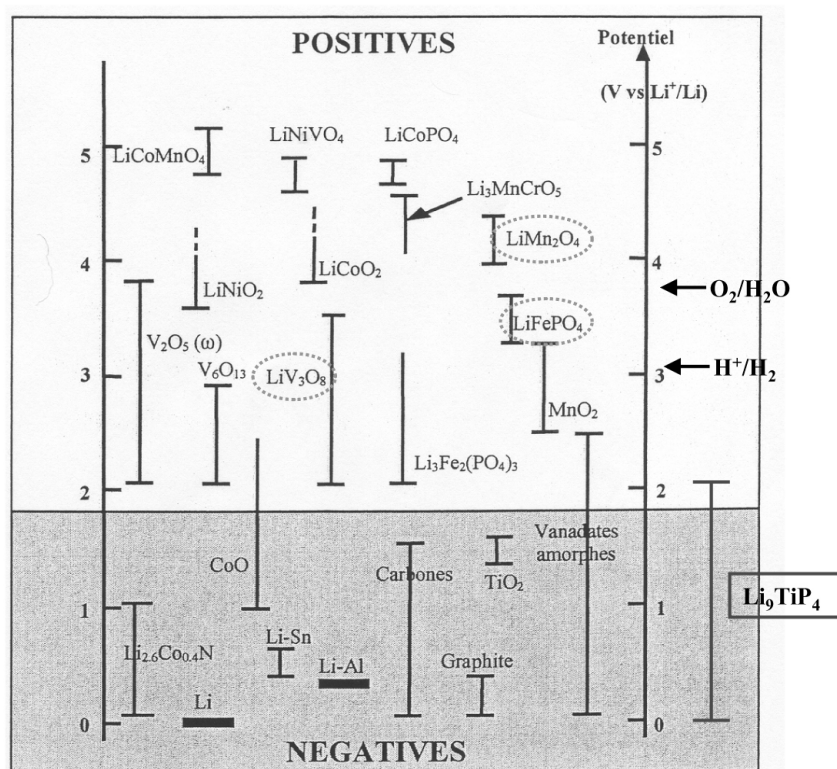
L'intercalation est un processus électrochimique d'oxydoréduction au cours duquel une espèce chimique (ion ou molécule) vient se positionner au sein d'une structure hôte présentant des sites cristallographiques lacunaires. Un transfert électronique se produit alors entre l'espèce intercalée et la structure hôte. C'est sur ce type de réaction que repose le fonctionnement des batteries au lithium. La figure II.16 illustre ce point avec le composé  $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$  dans lequel les sites d'intercalation du Li, Li(1) et Li(2), sont situés entre deux plans formés par des octaèdres  $\text{VO}_6$  et des pyramides à base carrée  $\text{VO}_5$  distordus.<sup>37</sup>



**Fig II.16** : Projection de la structure de  $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$  selon l'axe  $b$ . Les polyèdres sont indiqués, la maille élémentaire est représentée en traits noirs et les sites octaédriques Li(1) et tétraédriques Li(2) des ions Li sont schématisés par des sphères.

En gardant cette idée en mémoire, il est possible d'interpréter simplement la figure II.14 représentant un dispositif classique de batterie. L'électrode négative, ici du Li à l'état métallique, constitue un réservoir d'ions Li pouvant aller s'intercaler dans la positive. D'autres types de batteries n'utilisent pas du lithium élémentaire mais un second composé d'intercalation comme électrode négative.

Comme le choix d'un matériau en tant qu'électrode positive ou négative est principalement gouverné par son potentiel par rapport au couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , il est possible de classer les différents composés d'insertion du Li vis à vis de cette grandeur. On obtient alors la figure II.17.<sup>38</sup>



**Fig II.17** : Différents composés d'insertions du Li classés suivant leur potentiel par rapport au couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Les composés entourés en pointillés sont les électrodes positives étudiées dans cette thèse. A droite, est mise en évidence l'électrode négative dont l'étude fait l'objet du quatrième chapitre de cette thèse. Les potentiels des couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$  sont indiqués par des flèches.

Le seuil K du Li a été obtenu pour chacune des trois électrodes positives entourées en pointillés dans cette figure :  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$ . D'autre part, l'étude au seuil K du Li des électrodes négatives de formulation  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  (encadrées) fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse. Cette famille de composés forme une alternative très prometteuse aux électrodes négatives classiquement utilisées que sont le Li métallique ou les phases graphitiques.<sup>39,40</sup>

Les données cristallographiques relatives à ces différents composés ainsi que celle des composés modèles pour lesquels le seuil K du Li a aussi été enregistré (Li,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{LiF}$ ) est fournie en annexe IV.

## ***II.2 Préparation des échantillons***

### ***II.2.1 Synthèse et stockage***

Les électrodes positives de batteries ont été synthétisées à l'institut des matériaux Jean Rouxel. Le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a été synthétisé par P. Moreau selon un procédé décrit par Hu *et al.*,<sup>41</sup>  $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$  par M. Dubarry<sup>42</sup> et  $\text{LiFePO}_4$  par J. F. Martin suivant une méthode décrite par Dominko *et al.*.<sup>43</sup> Les composés d'électrode négative de formulation  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  étudiés dans la dernière partie de cette thèse ont été obtenus à partir du composé  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  synthétisé suivant une méthode développée par M. Morcrette, F. Gillot, L. Monconduit et J.-M. Tarascon.<sup>44</sup> Les différentes compositions en Li sont ensuite obtenues par des charges ou décharges électrochimiques réalisées à différents potentiels (voir figure II.15 (b)). Ces échantillons ont été obtenus et caractérisés par Laure Monconduit et M.-P. Bichat au Laboratoire des Agrégats Moléculaires et des Matériaux Inorganiques à Montpellier. Tous les autres composés lithiés ( $\text{Li}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiF}$ ) sont des produits commerciaux de grande pureté (> 99%).

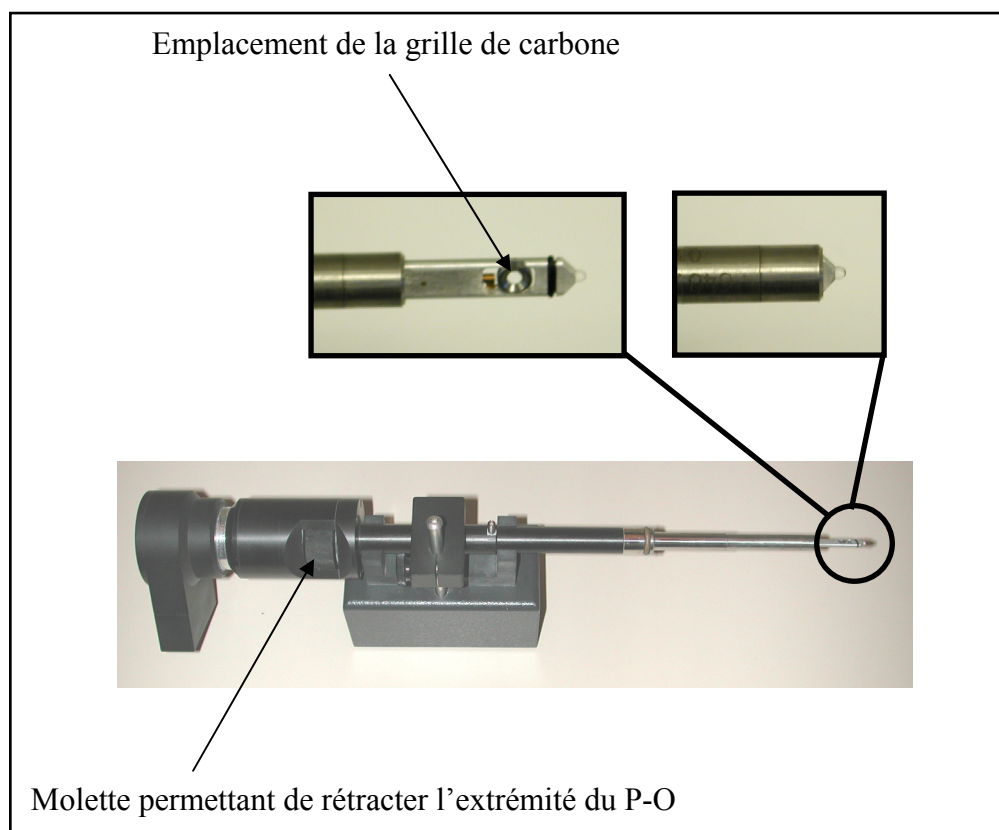
Comme on peut le voir sur la figure II.17, les composés  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  ainsi que le lithium ont des potentiels très bas par rapport à l'oxygène ou l'eau, vis à vis desquels ils sont très réactifs. Ils ont donc été stockés sous atmosphère neutre d'argon en boîte à gants pour éviter toute réaction avec l'air tout comme  $\text{Li}_2\text{O}$  qui est fortement hygroscopique. Les composés  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiF}$  et  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  étant relativement stables à l'air, aucune précaution spécifique n'a été prise quant à leur stockage.

### ***II.2.2 Préparation des échantillons***

Tous les composés sauf le lithium pur se présentent sous la forme de poudres (noires pour les matériaux d'électrodes et blanches pour les autres). La préparation de ces échantillons pour le microscope a donc été réalisée de la manière suivante en boîte à gants :

- les poudres sont broyées dans un mortier et dispersées dans de l'hexane ou du diméthylcarbonate (DMC)
- une goutte de suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre supportant une peau de carbone amorphe trouée
- la grille est placée dans un porte-objet permettant le transfert de l'échantillon à l'abri de l'air (porte-objet GATAN 648 – figure II.18)
- avant son introduction dans le microscope, le porte-objet est mis à dégazer à 100 °C pendant une heure sous vide secondaire pour réduire la contamination due au solvant sous le faisceau d'électrons.

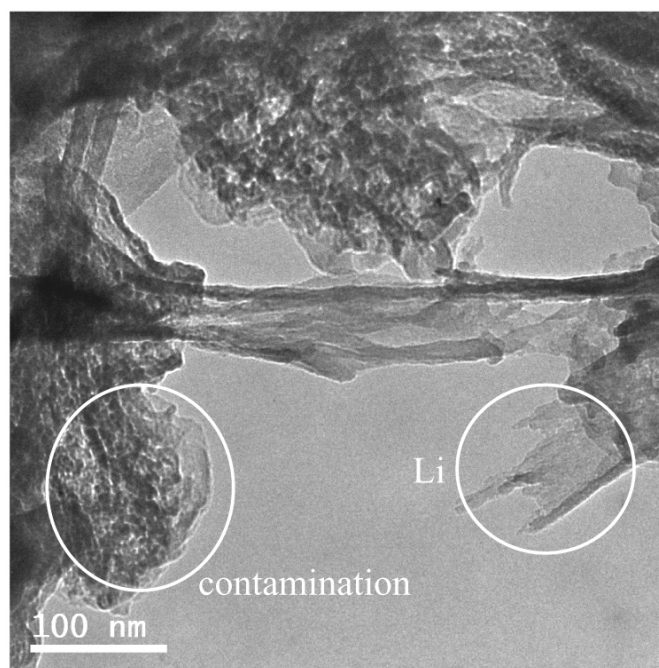
L'étape de dégazage est particulièrement importante lorsque l'hexane est utilisé sans quoi la polymérisation du solvant sous le faisceau<sup>45</sup> rend impossible l'enregistrement de spectres. Excepté dans le cas pathologique du lithium pur, ce mode opératoire a permis d'obtenir des échantillons peu altérés.



**Fig II.18** : Photo du porte-objet GATAN 648. L'extrémité sur laquelle repose la grille de carbone avec l'échantillon peut être rétractée dans le corps du porte-objet, permettant ainsi un transfert de la boîte à gants au microscope à l'abri de l'air.

Nos échantillons de Li métal se présentent sous forme de feuilles argentées (pureté > 99,9 %) d'une épaisseur de 0,75 mm prenant une couleur dorée lorsqu'elles s'oxydent (le contrôle de l'oxydation est abordé dans le prochain paragraphe). Même dans une boîte à gants où la quantité d'oxygène par rapport à l'argon est de l'ordre de la partie par million (ppm), le lithium est oxydé en surface sous forme  $\text{Li}_2\text{O}$ . Il a donc fallu tester plusieurs modes opératoires pour obtenir des échantillons viables, dont celui décrit par Liu *et al.*<sup>46</sup> Ce dernier consiste en une attaque chimique du lithium par un mélange 30/70 de toluène et méthanol anhydres : le méthanol servant à l'attaque du Li et le toluène étant un inhibiteur de cette

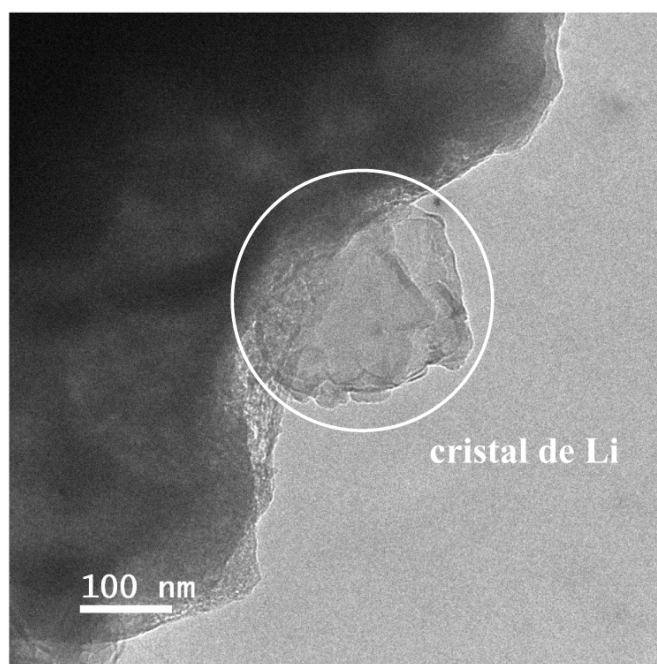
réaction. Ceci permet le nettoyage de la surface oxydée de l'échantillon. Cette surface se réoxyde très rapidement mais la croissance de cristaux purs de Li sous le faisceau du microscope a été reportée. Ces microcristaux ont même pu être caractérisés par diffraction des électrons.<sup>47</sup>



**Fig II.19** : Image en microscopie conventionnelle d'un échantillon de Li préparé par attaque chimique d'une feuille de lithium.

En ce qui nous concerne ce mode opératoire n'a pas été efficace puisque le mélange méthanol/toluène présent sur l'échantillon a induit d'énormes problèmes de contamination (voir figure II.19) empêchant l'enregistrement du seuil K du lithium.

Nous avons ensuite essayé de déposer directement des lamelles de Li coupées au scalpel sur une grille de cuivre (sans peau de carbone) sans utiliser de solvant. En irradiant l'échantillon avec le faisceau, nous avons alors bien constaté la croissance de cristaux de Li purs autour de la zone endommagée. Une image d'un de ces cristaux est présentée dans la figure II.20. Ces cristaux résistent bien au faisceau s'il est peu condensé et s'oxydent assez lentement pour permettre l'acquisition de spectres de qualité.



**Fig II.20** : Image conventionnelle d'un cristal de Li pur ayant crû sous l'effet du faisceau d'électrons.

### ***II.3 Enregistrements des spectres EELS***

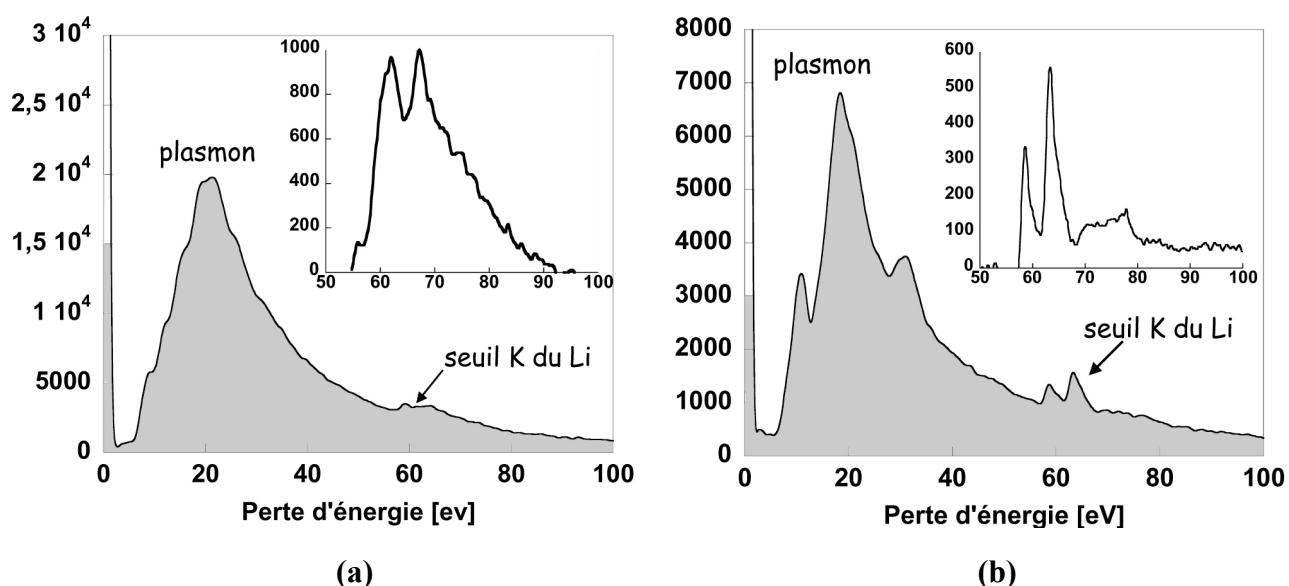
#### ***II.3.1 Contrôle de l'oxydation***

Le but étant d'analyser les matériaux d'électrode à des potentiels connus, il est très important de s'assurer que l'échantillon n'a pas été oxydé pendant sa caractérisation ou sa préparation. Pour cela, nous avons utilisé la Spectroscopie de Dispersion des Rayons X (EDX, on pourra trouver une introduction à cette spectroscopie dans l'ouvrage de Williams et Carter<sup>2</sup>) pour quantifier dans un premier temps l'oxygène présent sur la zone sondée. De plus, ce type d'analyse permet de contrôler la qualité des échantillons en terme de stoechiométrie. Ceci est très important pour l'analyse de matériaux ayant subi les outrages de plusieurs dizaines de cycles de charges et décharges dans une batterie. Cependant, cette méthode de détection de l'oxygène est inefficace sur des matériaux à base d'oxydes ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  et  $\text{LiFePO}_4$ ) et ne donne, dans les meilleures conditions, qu'une précision de l'ordre de 5 % sur des éléments légers. Une telle teneur en oxygène peut suffire à altérer dramatiquement la structure du seuil K du Li dans le composé comme nous le verrons par la suite.

Pour cette raison, des standards de pertes faibles et de seuils K du Li ont été enregistrés sur  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  et systématiquement comparés à nos mesures afin de nous

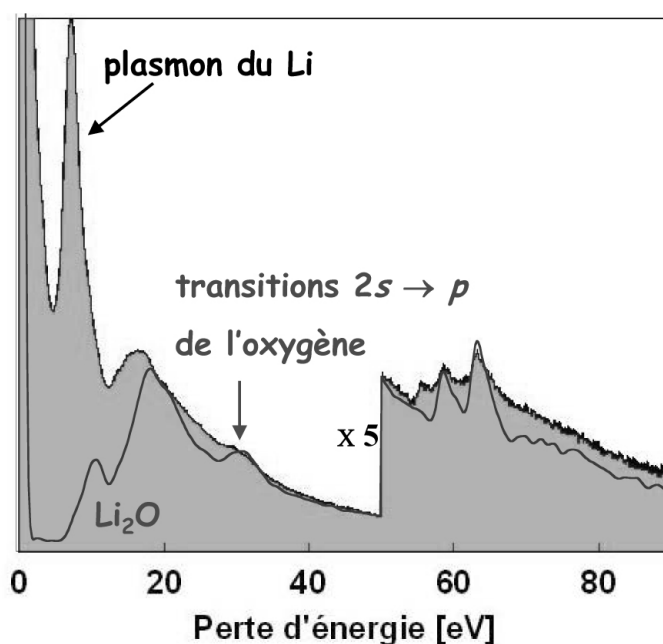


assurer de l'absence quasi-totale d'oxyde dans nos échantillons. Pour ces deux composés, nous avons obtenu les spectres de la figure II.21 :



**Fig II.21** : Spectres de perte d'énergie des électrons obtenus sur  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  (a) et  $\text{Li}_2\text{O}$  (b). En inserts sont donnés les seuils K du Li correspondants.

En dehors des pertes faibles caractéristiques, les pics intenses présents au seuil K du Li, à respectivement 63 et 67 eV ou 59 et 63 eV, dans  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  se sont révélés être de très bons indicateurs de la présence d'oxygène, même à faible dose, dans nos échantillons. Un exemple en est donné par la figure II.22 dans le cas du lithium pur.

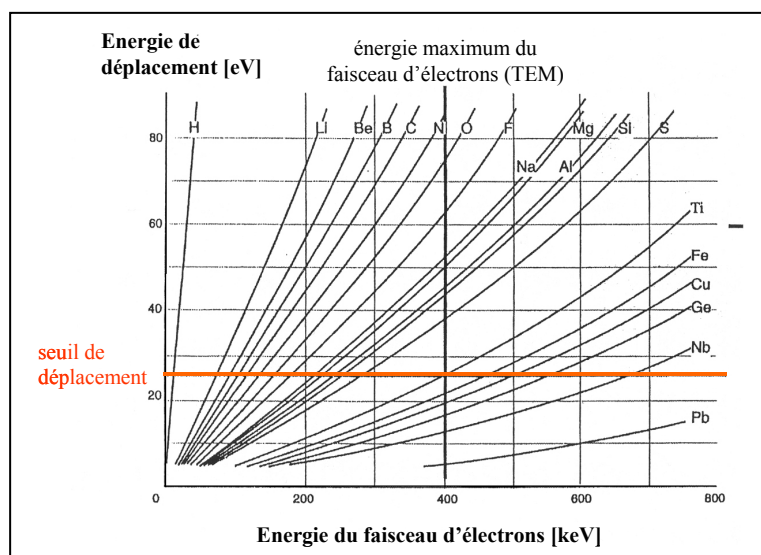


**Fig II.22** : Superposition des spectres expérimentaux obtenus sur Li (gris) et  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Le spectre grisé correspond au Li métallique oxydé en surface : on reconnaît le plasmon autour de 7 eV,<sup>47</sup> le double plasmon vers 14 eV dans lequel se trouve probablement une contribution du plasmon de Li<sub>2</sub>O et le seuil K du Li vers 54 eV. Par comparaison avec le spectre obtenu sur Li<sub>2</sub>O, on peut attribuer la légère bosse à 30 eV aux transitions  $2s \rightarrow p$  de l'oxygène présent sous forme Li<sub>2</sub>O ce qui laisse deviner une très légère oxydation de l'échantillon en surface. En se focalisant maintenant sur le seuil K du Li, on constate que si le premier pic obtenu à 54 eV correspond bien au Li métallique, on peut attribuer les pics suivants à une contribution de l'oxyde, comme le montre la comparaison avec le seuil obtenu sur Li<sub>2</sub>O. Ainsi, une très faible quantité d'oxyde peut modifier significativement le seuil K du Li. Il nous a fallu sur ce point être très vigilants.

### II.3.2 Enregistrement des spectres

Tous les échantillons étudiés se sont révélés être sensibles au faisceau d'électrons ; pour certains, tels que Li, l'échantillon se dégrade à vue d'œil en quelques secondes. Même dans les cas où la dégradation de l'échantillon n'était pas flagrante, nous avons travaillé dans des conditions de faible irradiation. En effet, les déplacements d'atomes aussi légers que le Li au sein du composé peuvent être induits même à des énergies très basses comme le montre la figure II.23.<sup>48</sup>



**Fig II.23** : Energies de déplacements atomiques de différents éléments en fonction de l'énergie du faisceau incident. La ligne horizontale indique le seuil de déplacement. Cette valeur est purement indicative puisqu'elle dépend d'autres paramètres tels que le type de liaison de l'atome dans le solide.

D'autre part, des effets de radiolyse (modification de la structure électronique du matériau) peuvent s'ajouter à ces déplacements d'atomes. Ces effets sont très connus sur les oxydes ou halogénures d'alcalins<sup>49,50</sup> et ont suscité de nombreuses études notamment sur les

centres colorés dans LiF liés à l'apparition de lacunes de F.<sup>51</sup> Enfin, les matériaux isolants (Li<sub>2</sub>O, LiOH, H<sub>2</sub>O ou LiF dans notre cas) sont susceptibles de se charger sous l'effet des électrons incidents, pouvant même se disloquer si le champ induit devient trop important. Pour minimiser tous ces effets lors de nos mesures nous avons travaillé à faible tension d'accélération (100 kV) avec un courant d'extraction de l'ordre de 27  $\mu$ A.

A part dans le cas de LiF où nous avons pu travailler à basse température (78 °K), nous avons utilisé une sonde décondensée pour toutes les expériences. Les valeurs des seuils obtenus pour ces différents composés sont répertoriées en Annexe V. Les conditions expérimentales utilisées pour chaque expérience sont elles listées ci-dessous.

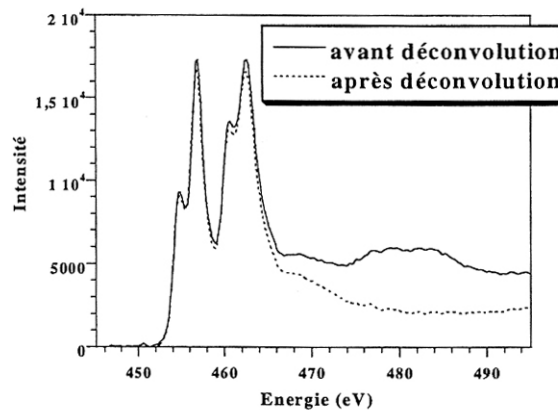
Echantillons	Grossissement	Angles (mrad): Collection (Ct°) Convergence (Cgc)	Temps d'acquisition (s) Low-loss (LL) <sup>a</sup> High-loss (HL) <sup>b</sup>	A froid	Taille de sonde (nm)
Li	25000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0,001 HL : 1,5	Non	400
Li <sub>2</sub> O	25000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0,05 HL : 1,6	Non	400
LiOH,H <sub>2</sub> O	25000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0,05 HL : 1	Non	400
LiF	97000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0.025 HL : 0.025	Oui	2
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	85000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0,05 HL : 1,6	Non	2
Li <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	25000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0,05 HL : 1,6	Non	400
LiFePO <sub>4</sub>	61000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0.025 HL : 3,0	Non	400
Li <sub>x</sub> TiP <sub>4</sub>	25000	Ct° : 18,18 Cgc : 1,4	LL : 0,025 HL : 5	Non	400

<sup>a</sup> : pertes faibles

<sup>b</sup> : pertes de coeur

### III Traitement des spectres

Comme le montre la figure II.2, le spectre expérimental de perte d'énergie des électrons est une superposition de signatures liées à différents phénomènes physiques : on y trouve principalement le plasmon et les pertes de cœur. Pour extraire correctement le signal correspondant au seuil K du lithium, il est nécessaire de soustraire le fond continu issu des divers phénomènes précédant ce seuil. De plus, on peut corriger le spectre de l'élargissement énergétique et de l'asymétrie liée à la sonde. Enfin, pour des échantillons épais, il peut être nécessaire de le déconvoluer des pertes multiples qui altèrent la forme du seuil. Ce type de phénomène est en général lié à l'excitation par un même électron rapide d'un électron de cœur et d'un ou plusieurs plasmons (la probabilité d'exciter deux seuils de cœurs étant négligeable<sup>1</sup>) donnant des signatures à  $E_K + E_p$ ,  $E_K + 2E_p$ , ... où  $E_K$  désigne l'énergie du seuil de cœur et  $E_p$  celle du plasmon. Ces phénomènes de diffusion multiple n'altèrent en général que très peu les structures ELNES du seuil et peuvent être évités en enregistrant les spectres sur des parties raisonnablement fines de l'échantillon ( $t/\lambda \leq 0,5$  où  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\lambda$  le libre parcours moyen de l'électron rapide dans celui-ci).<sup>3</sup> Une illustration des effets de diffusions multiples est donnée en figure II.24 dans le cas des seuils  $L_2$  et  $L_3$  du titane.<sup>52</sup>



**Fig II.24** : Seuils  $L_2$  et  $L_3$  du titane avant et après déconvolution des pertes multiples. Les structures ELNES sont très peu affectées par la déconvolution.<sup>52</sup>

#### III.1 La déconvolution

Nous avons utilisé une méthode de type Fourier-ratio pour la déconvolution des spectres de cœur du pic sans perte et, dans de rares cas, pour celle des pertes multiples. Ce type d'approche et d'autres étant bien documentées dans l'ouvrage d'Egerton,<sup>1</sup> nous n'en donnerons qu'un bref aperçu.

On peut considérer dans une première approche que le signal enregistré pour un seuil de perte de cœur  $I(E)$  est le produit de convolution de la fonction d'appareil  $R(E)$  et des pertes multiples  $L(E)$  (pertes faibles) par le seuil à proprement parlé  $S_1(E)$  augmenté du fond continu  $B(E)$  :<sup>15</sup>

$$[\text{II.3}] \quad I(E) \propto R(E) * L(E) * (B(E) + S_1(E))$$

En utilisant le fait qu'un produit de convolution devient un produit classique dans l'espace de Fourier, il est alors possible d'obtenir l'expression suivante pour les transformées de Fourier des différentes quantités mentionnées précédemment :

$$[\text{II.4}] \quad I(\nu) \propto R(\nu) \times L(\nu) \times B(\nu) + R(\nu) \times L(\nu) \times S_1(\nu)$$

En soustrayant de l'intensité totale les composantes de Fourier liées au fond continu puis en divisant l'intensité obtenue par la transformée de Fourier du spectre de pertes faibles correspondant à la zone d'analyse, on peut obtenir le signal lié purement au seuil de cœur. Cette méthode s'applique aussi pour la déconvolution d'un spectre de pertes faibles par un pic sans pertes.

La méthode de Fourier-ratio n'est cependant pas parfaite puisqu'elle ne prend pas en compte le bruit lié aux appareils, bruit qui diffère à chaque expérience.<sup>15</sup> De plus, ce type de traitement ne permet pas une déconvolution totale car elle amplifie les composantes à hautes fréquences du signal (le bruit). Pour réduire ce bruit, il est en pratique nécessaire de multiplier l'équation II.4 par une fonction de modification : nous avons pris une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur correspond à celle du pic sans perte enregistré dans un trou (0,8 eV dans notre cas).

Il est à noter que cette approche est problématique en ce qui concerne la déconvolution des pertes multiples du seuil K du lithium car ce dernier est contenu dans le spectre de pertes faibles. Nous devons alors décaler artificiellement le spectre de perte de cœur vers les hautes énergies, faire la déconvolution puis le ramener à son énergie originelle pour éviter des problèmes de calcul.

La déconvolution des pertes multiples sur les spectres de pertes faibles nécessite un traitement différent comme la méthode dite « Fourier-log ». Le principe est le même que précédemment (on utilise des transformées de Fourier du signal) et on peut montrer, en

considérant que les événements de diffusion suivent une statistique de Poisson, que le spectre de pertes faibles prend l'expression suivante :<sup>1</sup>

$$[\text{II.5}] \quad L_1(\nu) = I_0 \ln \left( \frac{I(\nu)}{I_0 R(\nu)} \right)$$

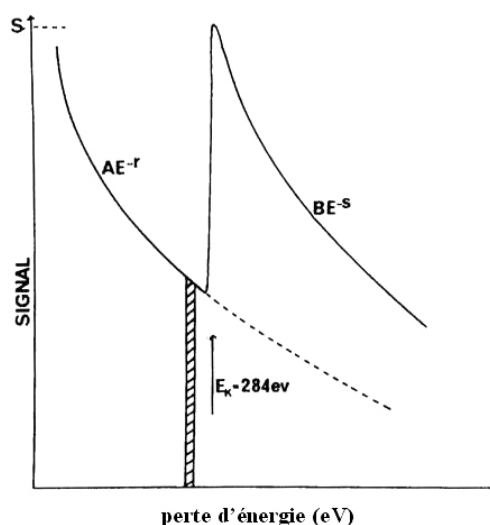
$I_0$  désigne ici l'intensité intégrée en l'absence de diffusion inélastique ( $I_0 R(\nu)$  est donc le pic sans perte mesuré). Un développement limité du logarithme permet d'extraire le signal. En réalité, nous utilisons l'approche de Stephens,<sup>53</sup> légèrement modifiée par rapport à celle du Fourier log, où le développement du logarithme est tronqué à un certain ordre pour diminuer le bruit lors de la déconvolution.

Toutes les déconvolutions de spectres ont été réalisées avec le programme PEELS élaboré au Cavendish laboratory à Cambridge par C. Walsh. Ces méthodes donnent en général de bons résultats.<sup>54</sup> Il existe de nombreuses autres techniques de déconvolution<sup>1,55</sup> et ce point du traitement des données expérimentales reste sensible, notamment pour la quantification d'éléments chimiques.

### ***III.2 Soustraction du fond continu***

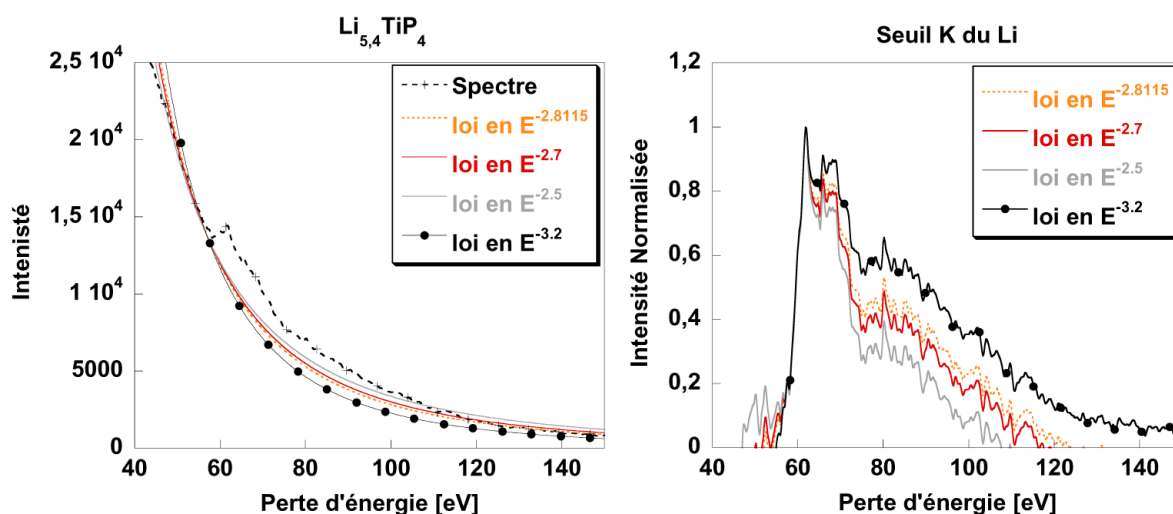
Comme nous l'avons vu précédemment, la soustraction du fond continu est une étape importante dans l'extraction d'un seuil de perte d'énergie. Ce fond est constitué de la somme de toutes les contributions ayant eu lieu avant le seuil étudié. On pourrait tout d'abord citer le pic sans perte qui en réalité n'a aucune influence pour les pertes de cœur mais pose de gros problèmes dans le domaine des pertes très proches pour la mesure des gaps par exemple.<sup>56</sup>

En ce qui nous concerne, le fond continu peut être composé de plusieurs contributions : les seuils précédents (principalement les seuils  $M_{2,3}$  des métaux de transitions), la diffusion multiple, la composition de diffusion élastique avec la diffusion inélastique (ceci est bien documenté dans le cas de l'aluminium par exemple<sup>57</sup>), les plasmons, et le bruit statistique. Cette quantité est donc très difficile à analyser, et si on considère que la contribution majeure provient de seuils précédents, il est possible de la modéliser par une loi en puissance de l'énergie :  $B(E) = AE^{-r}$ . Cette expression est tirée de calculs de sections efficaces de diffusion en utilisant le modèle simple de l'atome d'hydrogène.<sup>1</sup> Cette loi se vérifie expérimentalement et le seuil K du carbone, illustré par la figure II.25, en est un exemple frappant.<sup>58</sup>



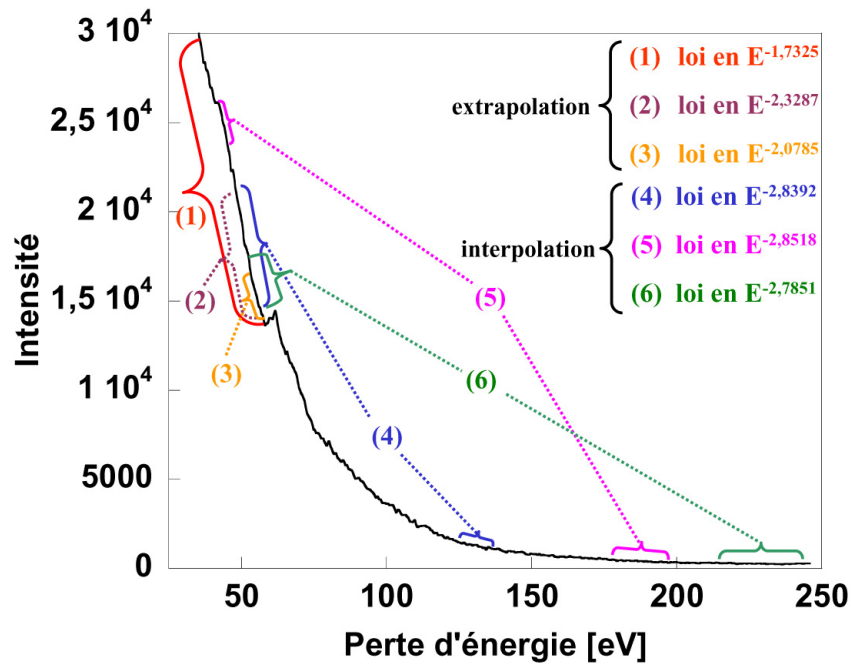
**Fig II.25** : Seuil K du carbone enregistré sur un échantillon de carbone amorphe.<sup>58</sup> Le fond continu comme la décroissance du seuil peuvent être modélisés par deux lois en puissances de l'énergie.

Dans ce type de loi, la puissance  $r$  de l'énergie est fortement dépendante de l'épaisseur d'échantillon sondée :<sup>59</sup> ainsi, étant donné les tailles de sondes importantes que nous avons utilisées, ce type d'extraction n'est peut être pas optimum. Cette loi est également sensible à la valeur de l'angle de collection ou à la fenêtre d'énergie choisie pour l'extrapolation. Elle donne cependant de bons résultats pour les structures proches du seuil dont la dépendance en  $r$  est faible (à condition de rester dans une gamme raisonnable). Ce point est illustré par la figure II.26 en prenant l'exemple du seuil K du lithium extrait du spectre enregistré sur un composé  $\text{Li}_{5,4}\text{TiP}_4$ .



**Fig II.26** : Extraction du seuil K du Li dans  $\text{Li}_{5,4}\text{TiP}_4$  en utilisant différentes lois en puissances de  $E$  : à gauche sont représentés le seuil « brut » ainsi que les différentes lois utilisées et à droite le seuil K du Li extrait dans chacun des cas.

On peut remarquer que pour des puissances relativement voisines, les seuils obtenus sont très similaires. Dans les cas présentés en figure II.26, une loi avec une puissance de l'ordre de 2,8 semble être un bon choix. Des différences significatives d'intensités relatives peuvent cependant être observées dans le cas où les puissances de  $E$  diffèrent beaucoup (entre 2,5 et 3,2 par exemple). En pratique, de tels changements peuvent être obtenus en choisissant des fenêtres d'extrapolation différentes. Si l'on veut obtenir des résultats cohérents, il est préférable de modéliser le bruit de fond par une interpolation en loi de puissance entre deux fenêtres d'énergies (l'une avant et l'autre après le seuil). Cette méthode rend d'une part le traitement moins sensible au bruit et d'autre part, les fonctions obtenues sont pratiquement indépendantes des fenêtres d'énergies utilisées comme le montre la figure II.27 pour le même exemple  $\text{Li}_{5,4}\text{TiP}_4$ .



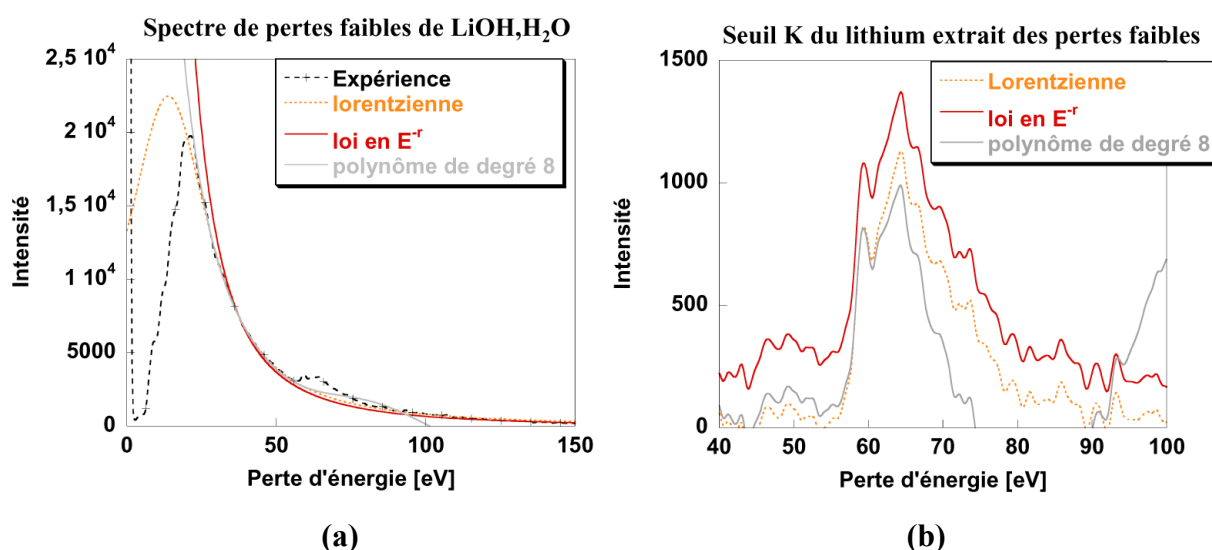
**Fig II.27** : Différentes lois  $AE^{-r}$  obtenues en fonction des fenêtres en énergies choisies pour l'extrapolation (1) à (3) ou l'interpolation (4) à (6) du fond continu dans  $\text{Li}_{5,4}\text{TiP}_4$ .

Il apparaît clairement que les modélisations du fond continu par extrapolation donnent des résultats très dispersés et inacceptables si on les compare à ce qui est donné en figure II.26. En revanche, ceux obtenus par interpolation sont très raisonnables et cohérents entre eux, les puissances de l'énergie oscillant autour de la valeur 2,8 mentionnée précédemment. Dans la pratique, nous avons donc utilisé ce dernier type d'extraction pour minimiser les artefacts. C'est d'ailleurs une approche du même type qui est préconisée par Egerton<sup>60</sup> pour l'analyse quantitative de spectres, analyse qui est plus sensible à ce phénomène que ne l'est



celle des structures ELNES puisqu'elle nécessite l'intégration de l'intensité sous le seuil considéré.

Dans le cas très particulier du seuil K du Li, il est par ailleurs possible qu'une loi en puissance ne soit pas la meilleure façon de soustraire le fond continu. En effet, lorsque le seuil est directement superposé à un plasmon, une modélisation par une lorentzienne peut s'avérer être un meilleur choix comme on peut le constater avec l'exemple de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (figure II.28).



**Fig II.28** : Extraction du seuil K du lithium dans  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  en utilisant trois types de fonctions pour la soustraction du fond continu : une lorentzienne, une fonction puissance ou un polynôme de degré 8. Les diverses fonctions ainsi que le spectre de pertes faibles sont représentées en (a) et le seuil K du lithium extrait pour chacune d'elles en (b). Les mêmes fenêtres d'énergies ont été utilisées dans les trois approches.

L'analyse de la figure II.28 (a), montre que la lorentzienne simule de belle façon la décroissance du plasmon. L'usage du polynôme est par contre totalement déconseillé. Si on se focalise maintenant sur la figure II.28 (b), on remarque que compte tenu du bruit de l'expérience (on ne discute pas ici la qualité du spectre mais simplement son extraction), la lorentzienne et la fonction polynôme donnent une intensité au début du seuil tout à fait satisfaisante. La fonction puissance est plus approximative en laissant des résidus d'intensité avant le seuil. A plus haute énergie, l'approche polynôme donne des résultats totalement aberrants alors que les deux autres donnent une allure de spectre équivalente. Ainsi, l'utilisation d'une fonction de type lorentzienne peut être une bonne alternative pour l'extraction du fond continu.

D'une façon générale, cette étape du traitement des spectres est laissée à l'appréciation de l'expérimentateur. De nouvelles approches sont en développement avec l'idée de simuler

les différents artéfacts pouvant intervenir sur un spectre de pertes d'énergies pour en déduire ensuite, par des méthodes statistiques, le spectre corrigé.<sup>15</sup>

## ***Conclusion***

Dans ce chapitre, nous avons décrit de façon concise l'appareillage et les protocoles expérimentaux utilisés pour enregistrer les spectres de perte d'énergie des électrons des différents composés que nous avons étudiés. La préparation des échantillons pour le microscope ainsi que le contrôle de leur oxydation pendant l'expérience a constitué une part importante du travail. Dans un deuxième temps, le traitement des spectres, que ce soit en terme de déconvolution ou de retrait du fond continu au seuil K du lithium, a été abordé. Cette étape est importante dans le but de comparer les spectres expérimentaux avec les simulations.

Nous abordons, dans le prochain chapitre, l'aspect plus théorique de ce travail : la simulation du seuil K du lithium dans quelques composés modèles.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum Press, New York, 1996).
- <sup>2</sup> D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - Spectrometry IV* (Plenum Press - New York, 1996).
- <sup>3</sup> V. J. Keast, A. J. Scott, R. Brydson, et al., *Journal of Microscopy* **203**, 135 (2001).
- <sup>4</sup> J. C. H. Spence, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 725 (2006).
- <sup>5</sup> M. Knupfer and J. Fink, *Synthetic Metals* **141**, 21 (2004).
- <sup>6</sup> A. Marini, R. Del Sole, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256402 (2003).
- <sup>7</sup> M. Launay, F. Boucher, and P. Moreau, *Phys. Rev. B* **69**, 035101(1) (2004).
- <sup>8</sup> B. Rafferty and L. M. Brown, *Phys. Rev. B* **58**, 10326 (1998).
- <sup>9</sup> M. C. Cheynet and R. Pantel, *Micron - en impression* (2006).
- <sup>10</sup> P. Moreau, N. Brun, C. A. Walsh, et al., *Phys. Rev. B* **56**, 6774 (1997).
- <sup>11</sup> K. Lie, R. Brydson, and H. Davock, *Phys. Rev. B* **59**, 5361 (1999).
- <sup>12</sup> A. Gloter, V. Serin, C. Turquat, et al., *Eur. Phys. J. B.* **22**, 179 (2001).
- <sup>13</sup> J. Taftø and O. L. Krivanek, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 560 (1982).
- <sup>14</sup> D. H. Pearson, C. C. Ahn, and B. Fultz, *Phys. Rev. B* **47**, 8471 (1993).
- <sup>15</sup> J. Verbeek and S. Van Aert, *Ultramicroscopy* **101**, 207 (2004).
- <sup>16</sup> M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, et al., *Ultramicroscopy* **75**, 53 (1998).
- <sup>17</sup> M. Varela, S. D. Findlay, A. R. Lupini, et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 095502 (2004).
- <sup>18</sup> P. D. Nellist and S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy* **78**, 111 (1999).
- <sup>19</sup> D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - Imaging III* (Plenum Press - New York, 1996).
- <sup>20</sup> J. M. Plitzko and J. Mayer, *Ultramicroscopy* **78**, 207 (1999).
- <sup>21</sup> G. A. Botton, C. B. Boothroyd, and W. M. Stobbs, *Ultramicroscopy* **59**, 93 (1995).
- <sup>22</sup> G. A. Botton, *J. Electron Spec. Rel. Phen.* **143**, 129 (2005).
- <sup>23</sup> A. Gloter, J. Ingrin, D. Bouchet, et al., *Phys. Rev. B* **61**, 2587 (2000).
- <sup>24</sup> B. T. Thole, G. van der Laan, and A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2086 (1985).
- <sup>25</sup> J. Yuan and N. K. Menon, *J. Appl. Phys.* **81**, 5087 (1997).
- <sup>26</sup> G. van der Laan, B. T. Thole, A. Sawatzky, et al., *Phys. Rev. B* **34**, 6529 (1986).
- <sup>27</sup> C. Hébert and P. Schattschneider, *Ultramicroscopy* **96**, 463 (2003).
- <sup>28</sup> P. Schattschneider, M. Nelhiebel, H. Souchay, et al., *Micron* **31**, 333 (2000).

- 29 F. Baudelet, F. Pascarelli, O. Mathon, et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, S957 (2005).
- 30 D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy (I à IV)* (Plenum Press - New York, 1996).
- 31 F. Houdellier, <http://www.cemes.fr/microscopie/> (2005).
- 32 GATAN, Instruction manual - Parallel Detection Electron Spectrometer model 666.
- 33 J. P. Gabano, *Lithium Batteries* (Academic Press, 1983).
- 34 N. Bourgeon-Martin, Etudes electrochimiques de  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  intérêt des spectroscopie d'absorption des rayons X et de photoélectrons X - thèse de doctorat, Université de Nantes (2003).
- 35 J. J. Hajek, Brevet Français, 8.10 (1949).
- 36 D. Herbert and J. Ulam, Brevet Français, 26.11 (1957).
- 37 L. A. Picciotto, K. T. Adendorf, D. C. Liles, et al., Solid States Ionics **62**, 297 (1993).
- 38 D. Guyomard, Cours de "Physico-Chimie interfaciale et Stockage de l'Energie", cours du Master II recherche Chimie Avancée de l'Etat Solide, Nantes (1999).
- 39 J. M. Tarascon and D. Guyomard, J. Electrochem. Soc. **138**, 2864 (1991).
- 40 J. R. Dahn, U. von Sackem, M. W. Juzkow, et al., J. Electrochem. Soc. **138**, 2007 (1991).
- 41 X. H. Hu, X. P. Ai, H. X. Yang, et al., Journal of Power Sources **74**, 240 (1998).
- 42 M. Dubarry, Synthèse, étude et optimisation de matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium.  $\text{Li}_{1+\alpha}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$  : des précurseurs au matériau actif (2004).
- 43 R. Dominko, J. M. Goupil, M. Bele, et al., J. Electrochem. Soc. **152**, A858 (2005).
- 44 M. Morcrette, F. Gillot, L. Monconduit, et al., Electrochemical and Solid-State Letters **6**, A59 (2003).
- 45 R. Egerton, P. Li, and M. Malac, Micron **35**, 399 (2004).
- 46 D.-R. Liu, G. Rommal, and D. B. Williams, Journal of Electron Microscopy Technique **4**, 381 (1985).
- 47 D.-R. Liu and D. B. Williams, Philosophical Magazine B **53**, 123 (1986).
- 48 L. W. Hobbs, *Introduction to analytical electron microscopy*, 1979).
- 49 J. Cazaux, Ultramicroscopy **60**, 411 (1995).
- 50 R. F. Egerton, P. Li, and M. Malac, Micron **35**, 399 (2004).
- 51 D. G. Lord and T. E. Gallon, Surface Sciences **36**, 606 (1973).
- 52 P. Moreau, Cours de microscopie de DEA Physique des Matériaux et Surfaces (2002).

- 53 A. P. Stephens, (Thèse de Doctorat, Université de Cambridge, 1980).
- 54 R. F. Egerton and Z. L. Wang, *Ultramicroscopy* **32**, 137 (1990).
- 55 A. Gloter, A. Douiri, M. Tencé, et al., *Ultramicroscopy* **96**, 385 (2003).
- 56 B. W. Reed and M. Sarikaya, *Ultramicroscopy* **93**, 25 (2002).
- 57 P. E. Batson and J. Silcox, *Phys. Rev. B* **27**, 5224 (1983).
- 58 D. M. Maher, D. C. Joy, R. F. Egerton, et al., *J. Appl. Phys.* **50**, 5105 (1979).
- 59 D. S. Su and E. Zeitler, *Phys. Rev. B* **47**, 14734 (1993).
- 60 R. F. Egerton and D. M. Maher, *Ultramicroscopy* **92**, 47 (2002).



## **Chapitre III :**

### **Simulation du seuil K du lithium**





## Chapitre III : Simulation du seuil K du lithium

L'interprétation des structures ELNES au seuil K du lithium (transitions  $1s \rightarrow p$ ) dans des matériaux aussi complexes que ceux utilisés pour les électrodes de batteries au lithium requiert un appui théorique. Il nous a donc fallu, en parallèle de nos études expérimentales sur ces composés, nous pencher sur les aspects théoriques inhérents à la simulation de ce seuil, aspects qui sont détaillés dans ce troisième chapitre.

Dans un premier temps, nous verrons que les états de semi-cœur  $1s$  du lithium posent problème dans le calcul du facteur de structure dynamique de particules indépendantes  $S^0(\vec{q}, \omega)$  tel qu'il est calculé avec le programme TELNES de WIEN2k. Nous verrons par ailleurs, dans le cas d'un composé isolant simple tel que  $\text{Li}_2\text{O}$ , que le potentiel attractif lié au trou de cœur laissé par l'électron excité joue un rôle prépondérant sur la forme des structures ELNES au seuil K du lithium. Nul doute que ce type d'effet peut se retrouver dans les composés pour batteries ayant ce même comportement isolant. Dans une deuxième partie, nous montrerons que pour ces transitions  $1s \rightarrow 2p$  du lithium, les effets de champs locaux sont très faibles contrairement à ce qui a été constaté pour des excitations d'états de semi-cœur dans d'autres composés,<sup>1,2</sup> et nous analyserons ces effets sur les structures des spectres de pertes faibles de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiF}$ . Enfin, nous verrons que, si pour la totalité des seuils de cœur, le facteur de structure dynamique de particules indépendantes peut être confondu avec le facteur de structure dynamique « réel » du système dans l'approximation RPA – *i.e*  $S^{RPA}(\vec{q}, \omega)$  –, il n'en est pas de même pour le seuil K du lithium dans des matériaux contenant un métal de transition tel que le fer. En effet, l'écrantage non pris en compte dans le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  devient alors un phénomène non négligeable.

Toutes les données utilisées pour les calculs présentés ici sont résumées dans deux tableaux en fin de chapitre.

### ***I Calcul de $S^0(\vec{q}, \omega)$ pour le seuil K du lithium***

#### ***I.1 Description des états $1s$ du lithium pour le calcul de $S^0(\vec{q}, \omega)$***

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe IV.3 du premier chapitre, le calcul de la section efficace de diffusion avec la théorie de Bethe requiert l'évaluation de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  qui

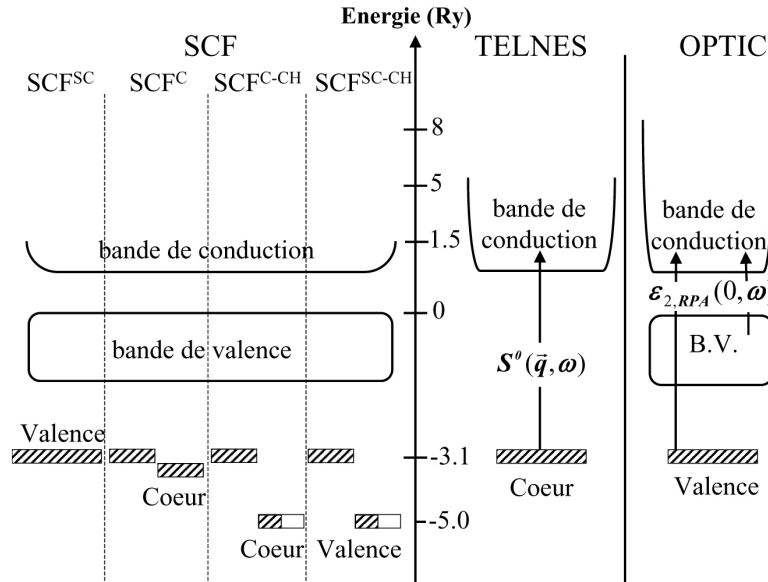
est égal à  $\sum_{n,\vec{k}} \left| \langle \varphi_{n,\vec{k}} | \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) | \varphi_i \rangle \right|^2 \delta(E - E_{n,\vec{k}} + E_i)$ , où  $|\varphi_{n,\vec{k}}\rangle$  est un état vide de la bande de conduction et  $|\varphi_i\rangle$  l'état initial de l'électron excité. Cet état  $|\varphi_i\rangle$  est, dans la quasi-totalité des cas rencontrés, un état de cœur. Il est donc traité comme tel par le programme TELNES. Ceci implique, d'une part, d'utiliser un formalisme de type atomique (et non une base de type LAPW) et, d'autre part, que la fonction d'onde correspondante soit localisée dans la sphère atomique de l'atome concerné (pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à la quatrième partie du premier chapitre). Le calcul de l'élément de matrice mentionné précédemment est donc réalisé en considérant une expansion de l'état initial  $|\varphi_i\rangle$  sur des fonctions de base de type atomique et est restreint à la sphère atomique de l'atome sondé. Ainsi, seule la partie de  $|\varphi_{n,\vec{k}}\rangle$  développée sur la base d'harmoniques sphériques est considérée pour le calcul des éléments de matrice.<sup>3</sup>

Ceci pose problème lorsque l'on considère le seuil K du lithium puisque ses états  $1s$  (dorénavant notés  $|1s\rangle$ ) sont si peu liés au noyau qu'ils sont traités comme des états de valence par le code WIEN2k. Etant en partie délocalisés hors de la sphère atomique, ils sont décrits avec une base de type LAPW, ce qui présente un problème de description pour le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$ .

On peut envisager deux approches pour solutionner ce problème. La première, la plus exacte, consiste à calculer la densité électronique de l'état fondamental et les potentiels correspondants sans tronquer l'état  $1s$  du lithium. La fonction d'onde  $|1s\rangle$  est alors décrite comme un état de semi-cœur. Les potentiels autocohérents ainsi obtenus sont utilisés pour construire une fonction  $|1s\rangle$  localisée de type « niveau de cœur » servant à évaluer  $S^0(\vec{q}, \omega)$ . Cette approche sera notée SCF<sup>SC</sup> puisque le calcul autocohérent de la densité électronique de l'état fondamental est réalisé avec l'orbitale  $|1s\rangle$  en semi-cœur. Aucune approximation n'est donc faite sur le calcul de la densité et des potentiels correspondants. La base tronquée utilisée pour décrire  $|1s\rangle$  dans le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  n'est cependant pas parfaitement adaptée aux potentiels obtenus. Dans le cas où la prise en compte d'un trou de cœur devient nécessaire dans le calcul autocohérent des potentiels, l'approche SCF<sup>SC</sup> (alors appelée SCF<sup>SC-CH</sup> pour Core Hole) s'avère complexe : il faut particulariser la bande de valence correspondant à  $|1s\rangle^{\text{CH}}$  pour en permettre l'occupation partielle. Cela nécessite de travailler avec deux fenêtres

d'énergie distinctes pour la diagonalisation de l'hamiltonien, de façon à n'occuper que partiellement  $|1s\rangle^{\text{CH}}$  (un ou une fraction d'électron au lieu de deux) lors du processus d'intégration sur les points  $\vec{k}$ .

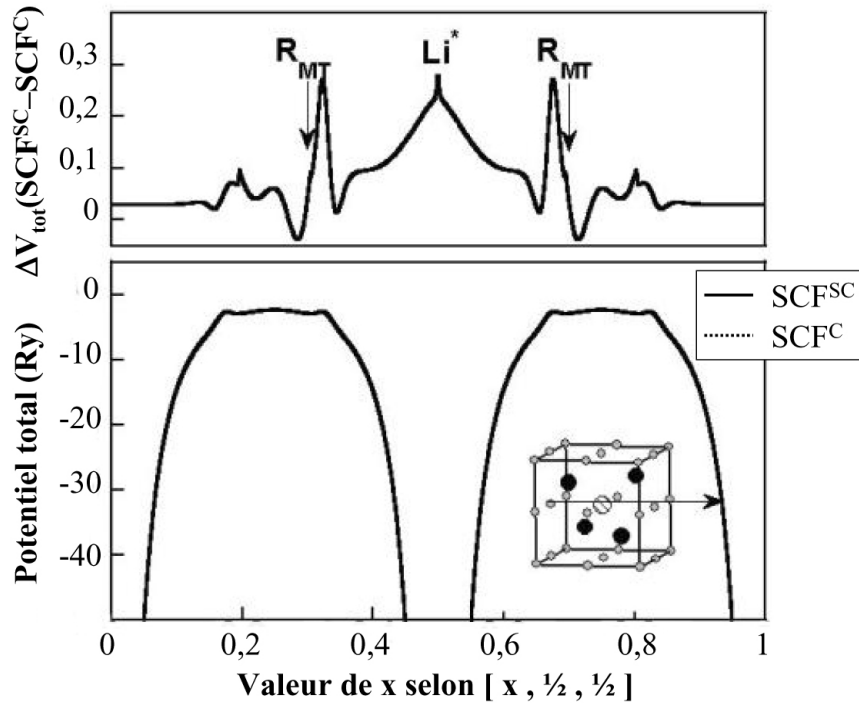
Pour contourner cette difficulté, nous avons envisagé une seconde approche plus facile à mettre en œuvre (notée  $\text{SCF}^{\text{C}}$ ) dans laquelle  $|1s\rangle$  est décrit comme un état de cœur dès la détermination autocohérente des potentiels.  $S^0(\vec{q}, \omega)$  peut alors être calculé directement avec les valeurs propres et vecteurs propres ainsi obtenus. L'avantage de cette approche est que l'introduction d'un trou de cœur dans  $|1s\rangle$  y est très simple : comme  $|1s\rangle$  est considéré comme une fonction de cœur, la dépendance en  $\vec{k}$  est supprimée et le retrait d'un ou d'une fraction d'électron se fait directement dans le fichier approprié. Cette méthode sera alors notée  $\text{SCF}^{\text{C-CH}}$ . Les approches  $\text{SCF}^{\text{C}}$  introduisent cependant des approximations par rapport aux précédentes ( $\text{SCF}^{\text{SC-CH}}$ ) puisque la partie de  $|1s\rangle$  délocalisée hors de la sphère n'est pas prise en compte pour la détermination des potentiels. Nous avons dû vérifier l'impact de cette approximation sur le calcul des fonctions d'onde et donc de l'élément de matrice de  $S^0(\vec{q}, \omega)$ . Les approches  $\text{SCF}^{\text{SC}}$ ,  $\text{SCF}^{\text{SC-CH}}$ ,  $\text{SCF}^{\text{C}}$  et  $\text{SCF}^{\text{C-CH}}$  sont décrites de façon schématique par la figure III.1. Nous y avons ajouté pour mémoire les schémas présentés sur figure I.13 décrivant les calculs TELNES et OPTIC.



**Fig III.1** : Schéma récapitulatif illustrant les calculs  $\text{SCF}^{\text{SC}}$ ,  $\text{SCF}^{\text{C}}$ ,  $\text{SCF}^{\text{C-CH}}$ ,  $\text{SCF}^{\text{SC-CH}}$ . La description de l'orbitale  $|1s\rangle$  en cœur ou valence y est indiquée. Les énergies des niveaux  $|1s\rangle$  sont indiquées ainsi que celles du plus haut état inoccupé nécessaire à chaque calcul : SCF, TELNES et OPTIC. L'introduction d'un trou de cœur sur  $|1s\rangle$  est marquée par un rectangle blanc. Lorsqu'un électron est retiré de l'orbitale  $|1s\rangle$ , la valeur propre correspondante chute de  $-3,1$  à  $-5$  rydberg.

Il est important de mentionner ici que les problèmes de description de  $|1s\rangle$  rencontrés pour le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  ne se retrouvent pas dans le calcul de  $\varepsilon_{2, RPA}(0, \omega)$ , avec le code OPTIC, puisque ce sont les états de valence qui sont alors considérés.

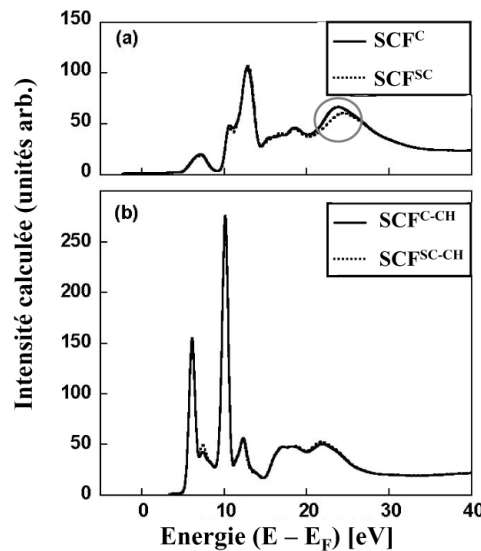
La figure III.2 donne un aperçu des différences entre les potentiels déterminés par un traitement SCF<sup>C</sup> par rapport au traitement SCF<sup>SC</sup> dans le cas du composé Li<sub>2</sub>O. Pour isoler un atome de lithium dans la maille, la symétrie du groupe d'espace a été abaissée de  $Fm\bar{3}m$  à  $P\bar{4}3m$ . Le lithium particularisé se retrouve alors en position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  dans la maille (voir l'encart dans la figure). Tous les potentiels ont été tracés selon la direction  $[x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) de la maille ; cette direction est représentée par une flèche sur la figure.



**Fig III.2** : Bas : potentiels totaux calculés avec les méthode SCF<sup>C</sup> et SCF<sup>SC</sup> autour du lithium en position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  le long de la direction  $[x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ , avec  $0 \leq x \leq 1$ . La maille Li<sub>2</sub>O est présentée en encart. Les sphères noires représentent les atomes d'oxygène, les grises, les atomes lithium et la sphère rayée désigne le lithium particularisé. Haut : différence entre ces deux potentiels. Les limites de la sphère atomique du lithium, définies par  $R_{MT}$ , sont indiquées par des flèches.

Puisque les deux potentiels obtenus sont extrêmement proches l'un de l'autre (bas de la figure III.2), nous nous sommes intéressés à leur différence (haut de la figure III.2). Des discontinuités apparaissent en bordure de la sphère atomique du lithium considéré, l'amplitude de ces différences est cependant faible devant l'amplitude globale du potentiel.

Ainsi, il n'est pas étonnant de constater que les erreurs introduites par les traitements  $SCF^C$  et  $SCF^{C-CH}$  sur le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  soient très faibles par rapport aux calculs  $SCF^{SC}$  et  $SCF^{SC-CH}$ , comme l'illustre la figure III.3. Cette figure compare les seuils K du lithium obtenus dans  $Li_2O$  avec les méthodes  $SCF^C$  et  $SCF^{SC}$  en négligeant l'effet du trou de cœur (haut de la figure) ou en l'introduisant (bas de la figure). L'introduction d'un trou impose d'utiliser une super-maille afin de minimiser les interactions entre deux trous voisins. En effet, la durée de vie de l'état excité ( $\sim 10^{-15}$  s) étant beaucoup plus courte que le temps entre deux excitations successives, temps déterminé par le flux d'électrons ( $\sim 10^{-10}$  s), l'existence simultanée de deux trous dans l'échantillon est impossible.<sup>4</sup> Dans notre cas, tout comme pour les calculs présentés par Jiang *et al.*,<sup>5</sup> une super-maille de type  $(2a \times 2a \times 2a)$  a été utilisée ; elle est suffisante pour éviter ce type d'interaction. Nous évoquerons ces aspects plus en détails au paragraphe I.3 de ce chapitre.



**Fig III.3** : Seuils K du lithium simulés dans  $Li_2O$  avec les méthodes  $SCF^C$  (ligne pleine – haut),  $SCF^{SC}$  (pointillés – haut),  $SCF^{C-CH}$  (ligne pleine – bas) et  $SCF^{SC-CH}$  (pointillés – bas).

Puisque le potentiel attractif dû au trou de cœur tend à reconcentrer la densité électronique dans la sphère atomique, les différences mineures constatées en figure (a) ne sont même plus visibles sur la figure (b). D'autre part, la comparaison des deux figures donne un aperçu de l'effet de l'introduction d'un trou de cœur sur la simulation d'un seuil : le poids spectral est transféré vers les basses énergies sous l'effet attractif induit par le trou, donnant parfois des bandes très plates (pics intenses) qui peuvent être interprétées comme des niveaux excitoniques ou quasi-excitoniques.<sup>5,6</sup>

En conclusion de ce paragraphe, nous dirons donc que la méthode SCF<sup>C</sup> est une très bonne approximation de la méthode SCF<sup>SC</sup>. C'est donc cette première approche, plus simple à mettre en œuvre, que nous utiliserons à chaque fois qu'il sera nécessaire de tenir compte de l'effet du trou de cœur sur l'état excité. Nous abordons, dans le paragraphe suivant, le second problème lié à la nature délocalisée un état 1s du lithium : le calcul d'un terme monopolaire dans  $S^0(\vec{q}, \omega)$ .

### ***1.2 Calcul d'un terme non-physique dans $S^0(\vec{q}, \omega)$ : le terme monopolaire***

Revenons sur l'expression de la section efficace de diffusion donnée par la théorie de Bethe avec l'utilisation d'orbitales de type K-S (équation [I.51]):

$$[\text{III.1}] \quad \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \propto \frac{1}{q^4} \sum_{n,\vec{k}} \left| \langle \varphi_{n,\vec{k}} | \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) | 1s \rangle \right|^2 \delta(E - E_{n,\vec{k}} + E_i) = \frac{1}{q^4} S^0(\vec{q}, \omega)$$

La quantité clé à calculer est donc le facteur de structure dynamique de particules indépendantes. Nous rappelons par ailleurs que, pour ce faire, l'exponentielle dans l'élément de matrice de [III.1] est développée selon la formule de Rayleigh (voir équation [I.53]).<sup>3</sup> Cette formule est équivalente au développement usuel de l'exponentiel, développement qui est donné ci-dessous jusqu'au terme dipolaire :

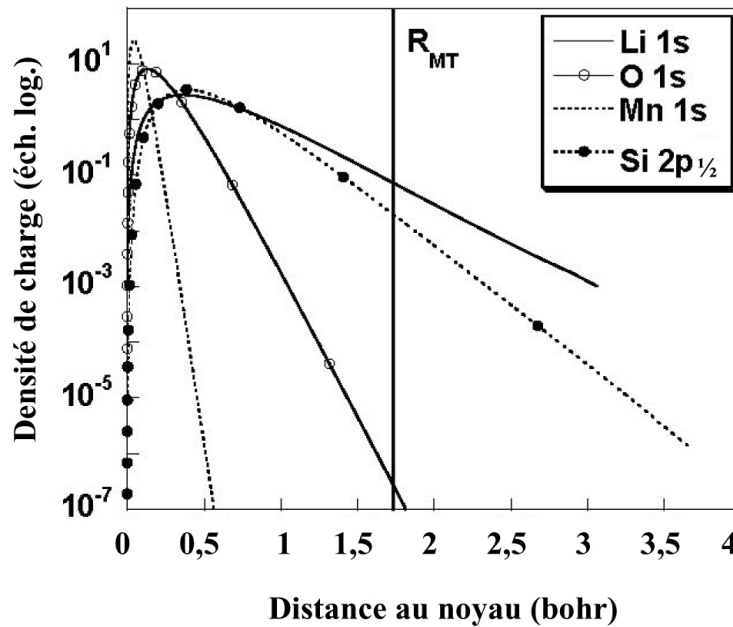
$$[\text{III.2}] \quad \sum_{n,\vec{k}} \left| \langle \varphi_{n,\vec{k}} | \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) | 1s \rangle \right|^2 = \sum_{n,\vec{k}} \left| \langle \varphi_{n,\vec{k}} | 1s \rangle + i \langle \varphi_{n,\vec{k}} | \vec{q} \cdot \vec{r} | 1s \rangle + o(\vec{q}) \right|^2$$

Le premier terme du développement [III.2] représente le recouvrement direct entre la fonction d'onde de l'électron à l'état initial et sa fonction d'onde à l'état final. Dans le cadre de la première approximation de Born, ces deux fonctions d'ondes sont solutions propres du même hamiltonien, elles sont donc orthogonales. Pour cette raison, on ne considère que le deuxième terme dans l'approximation dipolaire.

Le problème qui se pose avec le traitement de l'atome de lithium dans l'approche FLAPW est que l'état  $|1s\rangle$  n'est pas confiné dans la sphère atomique. Ainsi lorsque  $|1s\rangle$  est traité en cœur pour permettre l'utilisation de TELNES, l'orthogonalisation avec les fonctions d'onde  $|\varphi_{n,\vec{k}}\rangle$  de symétrie  $s$  est incomplète. Le terme de premier ordre du développement

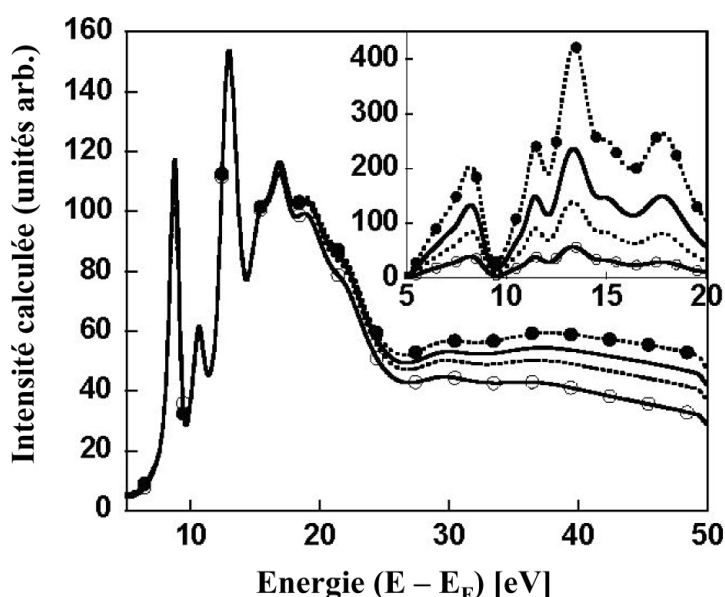
[III.2] introduit une contribution non négligeable et non physique dans le calcul de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  : c'est le terme monopolaire. Ce problème ne se pose pas pour des  $|\varphi_{n,\vec{k}}\rangle$  d'autres symétries ( $p$  ou  $d$ ) puisque la partie angulaire de la fonction d'onde assure alors l'orthogonalité entre  $|1s\rangle$  et  $|\varphi_{n,\vec{k}}\rangle$ . Ce type d'artefact a déjà été mentionné pour les seuils L du silicium et K du bore par Hébert *et al.*<sup>7,8</sup> Dans le cas d'états relativement localisés, comme le sont les orbitales  $1s$  du bore, l'augmentation du rayon  $R_{MT}$  de la sphère de l'atome considéré permet de retrouver une orthogonalisation correcte et supprime ce terme. Cependant, dans des cas plus extrêmes tels que les orbitales  $1s$  du lithium ou les  $2p$  du silicium, cette contribution doit être systématiquement calculée puis retranchée du spectre total final. En effet, nous ne pouvons que fixer l'ordre du développement [III.2] et non en isoler un terme, ce qui empêche le calcul direct du terme dipolaire.

Dans le but d'illustrer la particularité des niveaux  $1s$  du lithium, nous nous sommes intéressés au composé à structure spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La figure III.4 donne les distributions radiales des densités de charge correspondant aux états  $1s$  du lithium, manganèse et oxygène dans ce composé, nous avons aussi inclus les états  $2p_{1/2}$  du silicium pour la comparaison.



**Fig III.4** : Densité de charge relative aux niveaux  $1s$  du lithium (trait plein), de l'oxygène (trait plein avec des cercles vides) et du manganèse (pointillés) dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ainsi que des niveaux  $2p_{1/2}$  du silicium (pointillés avec cercles pleins). Le rayon des sphères atomiques  $R_{MT}$  est identique pour tous les atomes et fixé à 1,7 bohr (trait vertical sur la figure).

Il est très clair que les niveaux  $1s$  de l'oxygène et du manganèse sont confinés dans leurs sphères atomiques respectives, les problèmes de terme monopolaire ne se poseront donc pas pour la simulation du seuil K de ces atomes. En revanche, tel n'est pas le cas des niveaux  $2p_{1/2}$  du silicium et encore moins celui de l'orbitale  $1s$  du lithium. Ainsi, en ce qui concerne la simulation des structures ELNES à ce seuil, le terme monopolaire est un problème important qu'il convient de traiter convenablement en le soustrayant systématiquement du spectre total calculé. Nous donnons en guise d'illustration, dans la figure III.5, les simulations du seuil K du lithium (une fois le terme monopolaire retiré) obtenues sur le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en considérant différents rayons de sphère pour le lithium. Pour maintenir une base d'ondes planes identique dans l'espace interstitiel pour tous les calculs, nous avons fixé le plus petit rayon sur la sphère de l'oxygène ( $R_{\text{MT}} = 1,55$  bohr). Le terme monopolaire obtenu pour chaque calcul est donné dans l'encart.



**Fig III.5** : Seuils K du lithium calculés dans le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pour différents rayons de sphère après soustraction du terme monopolaire. Les pointillés avec des cercles noirs correspondent à un rayon de 1,55 bohr, les lignes pleines à  $R_{\text{MT}} = 1,70$  bohr, les pointillés à  $R_{\text{MT}} = 1,85$  bohr et les lignes pleines avec des cercles blancs à un  $R_{\text{MT}} = 2,10$  bohr. Pour la comparaison, les trois derniers spectres ont été multipliés respectivement par 0,80 ; 0,68 et 0,55. L'encart donne les termes monopolaires correspondant sans mise à l'échelle.

Pour les plus petits rayons de sphère, le terme monopolaire peut représenter jusqu'à 80% de l'intensité totale calculée. D'une façon générale, plus le  $R_{\text{MT}}$  est grand et meilleure est l'orthogonalisation entre l'état  $|1s\rangle$  et les états vides, l'intensité du terme monopolaire s'en

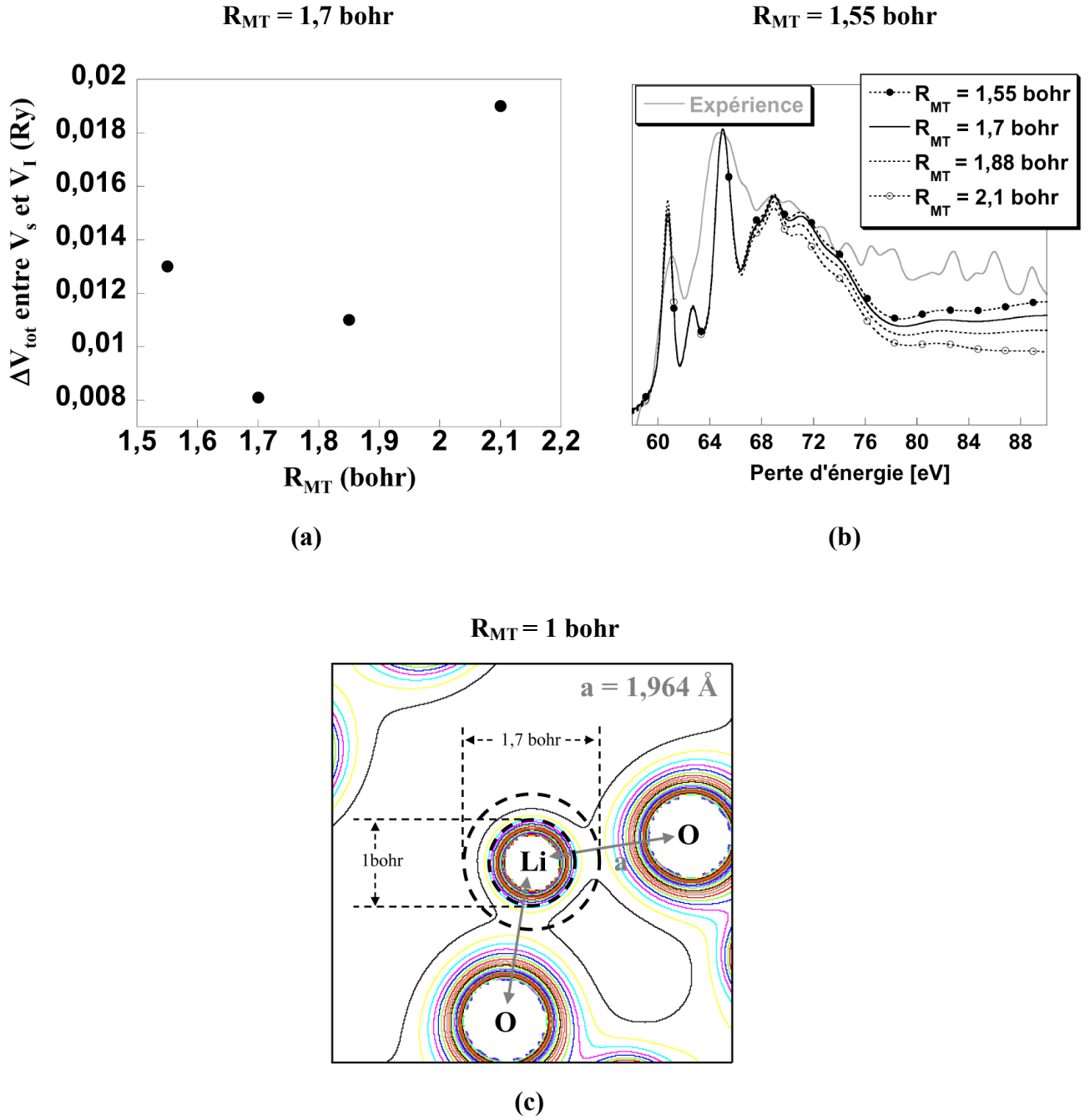


trouve donc diminuée (voir l'encart). Ce type d'artefact ne se retrouve pas dans les calculs OPTIC que nous rencontrerons plus tard, puisque seul le terme dipolaire est considéré dans le calcul des éléments de matrice [I.60] et non un développement du terme exponentiel. On peut par exemple le constater sur la figure III.18 où les spectres obtenus pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  par TELNES (une fois le terme monopolaire retiré) et OPTIC sont comparés.

Si l'on s'attache maintenant aux spectres obtenus sur la figure III.5, on remarque que contrairement à ce qui est dit par Cécile Hébert,<sup>9</sup> le terme dipolaire est lui aussi dépendant du  $R_{\text{MT}}$ . Plus le rayon de la sphère est grand plus l'intensité absolue calculée au seuil K du lithium est importante. Ceci s'explique assez bien en terme de densité d'états projetés dans la sphère : plus la sphère atomique est grande, plus la DOS projetée dans celle-ci l'est aussi. C'est la raison de la mise à l'échelle des trois spectres de plus grands rayons dans la figure III.5. Ce phénomène est peut être accentué dans le cas extrême du lithium mais il se retrouve aussi dans le cas du béryllium et d'autres atomes légers.

En comparant les quatre spectres calculés, on peut remarquer que les intensités relatives obtenues sont identiques sur les 20 premiers eV. Ceci justifie l'utilisation de WIEN2k pour la simulation de structures ELNES, qui sont alors indépendantes des paramètres de calculs pourvu que ceux-ci soient raisonnables. En revanche, les intensités calculées au-delà de cette énergie diffèrent sensiblement d'un calcul à l'autre. Ces variations ne sont pas dues au calcul du terme monopolaire puisque des résultats similaires ont été obtenus sur un seuil beaucoup plus profond, le seuil K du sodium dans  $\text{Na}_2\text{O}$ . De plus, une tendance identique peut être observée au seuil L du silicium mais n'a pas été commentée par les auteurs.<sup>7</sup> Ainsi, le  $R_{\text{MT}}$  semble être un paramètre critique dans la description de la diffusion atomique (intensité diffusée après les structures ELNES) et cette dépendance demeure un inconvénient des approches de type « sphères atomiques ».

Nous n'avons trouvé aucune discussion sur ce point dans la littérature et le choix du meilleur  $R_{\text{MT}}$  pour un atome donné reste à l'appréciation de l'utilisateur. Des critères tels que la meilleure continuité des potentiels à la limite de la sphère, le meilleur accord avec l'expérience ou le fait de n'englober que la partie sphérique de la densité électronique peuvent être envisagés. Cependant, ces trois critères ne conduisent pas au même  $R_{\text{MT}}$  comme l'illustre la figure III.6 dans le cas du seuil K du lithium dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Pour chaque exemple, le  $R_{\text{MT}}$  optimum obtenu est inscrit au-dessus du graphe correspondant.

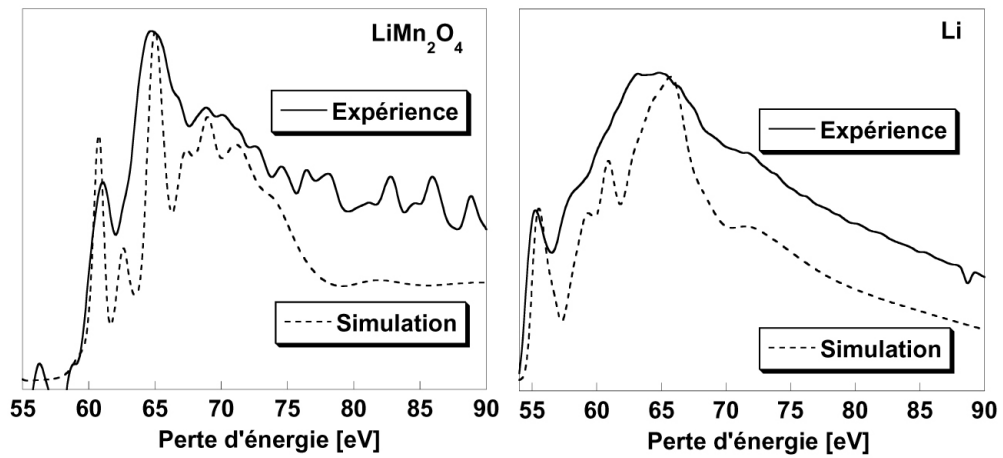


**Fig III.6 :** Comparaison des différents critères évoqués dans le texte pour le choix du  $R_{MT}$ . (a) Ecart minimum entre le potentiel calculé dans la sphère et à l'extérieur de celle-ci (donne  $R_{MT} = 1,7$  bohr). (b) Comparaison à l'expérience (donne  $R_{MT} = 1,55$  bohr). (c) Prise en compte de la partie sphérique de la densité électronique autour de l'atome, ici représentée dans le plan (101) (donne  $R_{MT} = 1$  bohr comme le montre le plus petit cercle pointillé). Le plus grand des deux cercles indique un  $R_{MT} = 1,7$  bohr.

Il est clair que les valeurs sont très disparates et nous avons choisi la première méthode pour des questions de cohérence du calcul. En plus de la dépendance des transitions vers les hautes énergies envers le  $R_{MT}$ , il est important de noter qu'une description de type LAPW (ou APW+lo) est assez mal adaptée à la description de ce type d'état. Il a tout de

même été montré récemment que l'ajout d'orbitales locales dans cette zone à haute énergie permettait d'améliorer sa description.<sup>10</sup> Ce complément dans la base permet de se rapprocher des résultats issus de calculs atomiques, qui dans cette région du spectre sont bons, et corrige notamment une partie de la sous-estimation de l'intensité calculée par rapport à l'expérience. Le problème de la dépendance envers le  $R_{MT}$  reste, lui, entier.

Moyennant ces différentes considérations, les simulations obtenues au seuil K du lithium donnent de bons résultats vis à vis des spectres expérimentaux. Nous en donnons une illustration dans le cas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et du lithium pur dans la figure III.7.



**Fig III.7 :** Comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés obtenus au seuil K du lithium dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et Li. La normalisation entre intensité expérimentale et simulée est faite, pour chaque spectre, sur le pic principal : à 65 eV dans le cas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et à 66 eV pour Li.

On retrouve sur ces figures la mauvaise description des états à haute énergie mais les structures ELNES sont, elles, très bien reproduites.

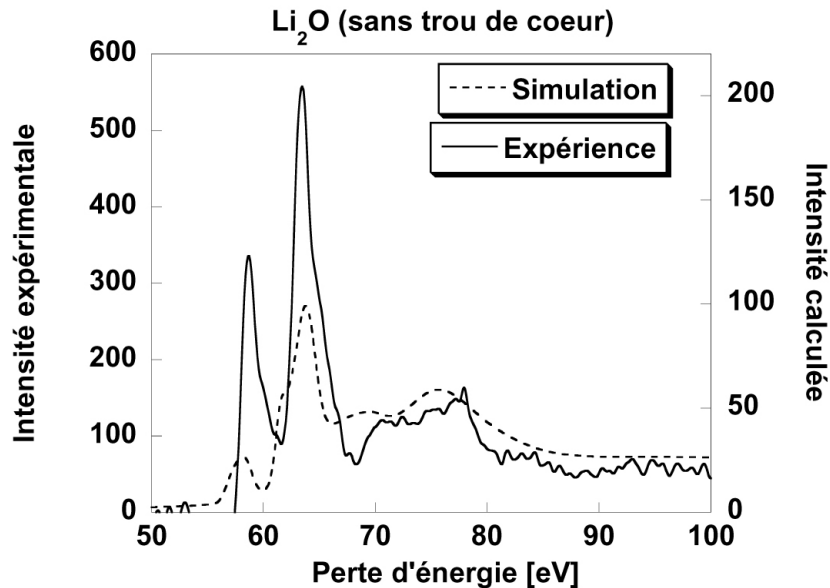
Ainsi, le calcul simple de  $S^0(\vec{q}, \omega)$  donne de bons résultats sur des matériaux ne présentant pas de gap au niveau de Fermi comme ceux que nous montrons en figure III.7. Il est en effet admis que les électrons de valence ont alors les degrés de liberté suffisants pour écranter le trou de cœur,<sup>11</sup> ce qui donne un bon accord avec des simulations où ce dernier n'est pas pris en compte. Les mécanismes d'écrantage sont assez complexes, incluant de l'écrantage intra-site et extra-site,<sup>12,13</sup> et demeurent encore assez mal compris. Ainsi, cette règle empirique connaît quelques exceptions comme le cuivre où une simulation prenant en compte  $\frac{1}{2}$  trou de cœur est nécessaire pour reproduire correctement le seuil  $L_3$ .<sup>14</sup>

En revanche, il est clair que dans le cas de matériaux isolants à relativement grands gaps, un trou de cœur doit être pris en compte pour tenir compte du très faible écrantage des

électrons de valence et obtenir une simulation en accord avec le spectre expérimental.<sup>15,16</sup> Ceci fait l'objet du prochain paragraphe.

### I.3 Traitement du trou de cœur : exemple de $\text{Li}_2\text{O}$

La figure III.8 donne la comparaison entre le spectre expérimental obtenu au seuil K du lithium dans  $\text{Li}_2\text{O}$  et la simulation obtenue sans tenir compte du trou de cœur : c'est l'approximation dite de « l'état initial ».



**Fig III.8 :** Comparaison entre spectre expérimental et simulation obtenus au seuil K du lithium dans  $\text{Li}_2\text{O}$ . Le trou de cœur n'est pas pris en compte dans le calcul. Le positionnement en énergie entre courbes expérimentale et théorique a été fait sur le pic principal à 63,5 eV et les intensités ont été ajustées afin de coïncider au-delà de 68 eV.

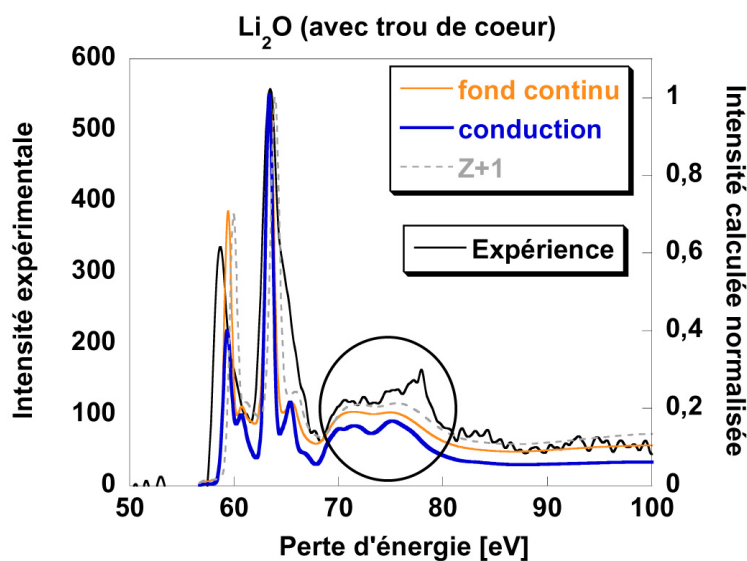
L'accord entre les deux spectres n'est clairement pas satisfaisant. Les intensités en début de seuil sont très nettement sous-estimées par rapport aux structures expérimentales. Comme d'autres auteurs l'ont déjà remarqué,<sup>5</sup> il est nécessaire dans le cas de cet isolant de tenir compte de la présence du trou de cœur sur le lithium excité pour la détermination autocohérente des potentiels : c'est l'approximation de « l'état final ».

Pour les raisons évoquées précédemment, cette approximation nécessite la construction d'une super-maille afin d'éviter toute interaction entre deux trous adjacents. La convergence de la taille de cette maille doit impérativement être vérifiée, soit par des calculs d'énergie totale, l'énergie d'interaction entre deux trous devant être négligeable,<sup>17</sup> soit par des calculs de densité d'états (DOS) où l'on s'assure que le trou de cœur ne perturbe pas la DOS des atomes situés à l'extrémité de la super-maille.<sup>18</sup> Nous avons utilisé le second critère et

trouvons, tout comme Jiang *et al.*,<sup>5</sup> qu'une super-maille de type (2a×2a×2a) est suffisante pour éviter ce type d'interaction. La simulation a ensuite été réalisée grâce à un calcul de type SCF<sup>C-CH</sup> en retirant un électron complet de l'orbitale 1s de l'atome de lithium considéré.

Il est nécessaire, dans ce type de calcul, de compenser la charge induite par cette lacune en électron. Ceci peut être fait sous forme d'une charge uniforme répartie sur toute la maille ou par l'introduction d'un électron supplémentaire dans les premiers niveaux vides. Les deux approches ont été comparées. Une approche équivalente au retrait d'un électron dans une orbitale de cœur consiste à remplacer l'atome excité par son « voisin » de droite dans le tableau périodique. Cette approche, appelée « Z+1 », est celle utilisée avec des codes de type pseudo-potentiel.<sup>17</sup>

Les résultats obtenus dans le cas de Li<sub>2</sub>O par un calcul SCF<sup>C-CH</sup> avec compensation de la charge par un électron de conduction ou en charge de fond et un calcul Z+1 avec suppression d'un électron de valence (on retrouve ainsi la configuration d'un calcul avec compensation en charge de fond), sont comparés au spectre expérimental dans la figure III.9.

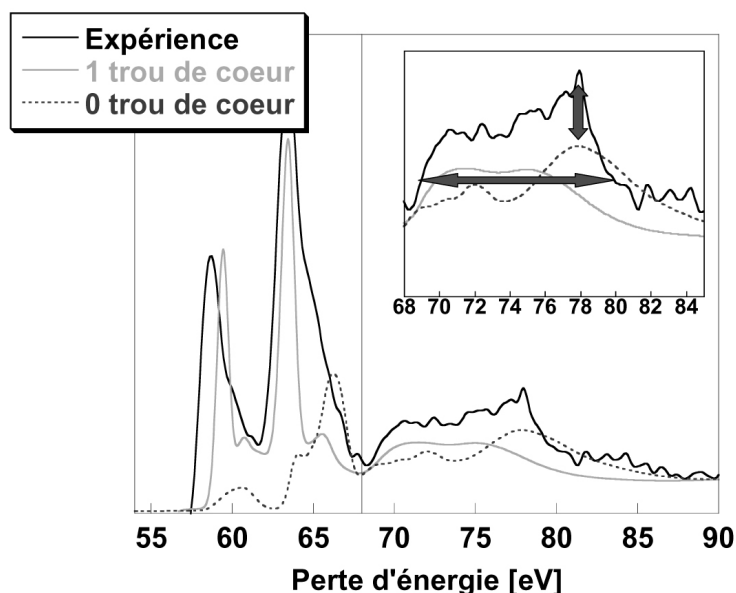


**Fig III.9 :** Comparaison du spectre expérimental obtenu au seuil K du lithium dans Li<sub>2</sub>O avec trois spectres simulés en tenant compte du trou de cœur. Le premier correspond à la compensation de l'électron retiré par une charge uniforme (trait clair), le second à une compensation par un électron de conduction (trait épais foncé); et le dernier à un calcul Z+1 avec retrait d'un électron de valence (pointillés).

La prise en compte du trou de cœur améliore très nettement l'accord entre l'expérience et la simulation. Les intensités des deux premiers pics sont bien respectées, l'écart simulé entre ces deux signatures est, lui, cependant légèrement sous-estimé par rapport à l'expérience ; ceci a déjà été constaté par d'autres auteurs.<sup>5</sup> D'autre part, il est très clair qu'à remplissage électronique égal, les approches SCF<sup>C-CH</sup> et Z+1 sont tout à fait équivalentes.

On remarquera par ailleurs que la compensation de la charge par un électron de conduction à la place d'une charge continue induit une modification non négligeable de l'intensité du premier pic. Ceci est attendu sur ces niveaux très localisés où l'on remplit une demi bande en y ajoutant un électron.<sup>9</sup> Nos calculs sembleraient ainsi montrer qu'une compensation de la charge positive par une charge continue donne des intensités de pics en meilleur accord avec l'expérience. Il est cependant difficile de tirer une généralité de ce seul exemple.

Si les intensités en début de seuil sont très nettement corrigées par l'inclusion d'un trou de cœur, les intensités calculées entre 70 et 80 eV ne reproduisent pas de façon exacte l'expérience : le pic à 78 eV est notamment absent de la simulation (zone entourée sur la figure III.9). Comme l'ont déjà mentionné Hamman *et al.*,<sup>19</sup> l'effet du trou de cœur sur les états inoccupés est dépendant de l'énergie et devrait décroître lorsque l'on considère des états à plus hautes énergies. Ainsi, il est raisonnable de penser que le trou de cœur reproduise bien le potentiel ressenti à basse énergie mais le surestime au-delà. La sous-estimation de la largeur du massif entre 68 et 80 eV, associé à un transfert de poids spectral vers les basses énergies dans cette zone, va dans le sens d'un potentiel attractif trop important. La figure III.10 illustre ce point en donnant une comparaison du seuil K expérimental avec les deux simulations obtenues en considérant ou non le trou de cœur.



**Fig III.10** : Influence de la force du trou de cœur sur le seuil K du lithium simulé dans  $\text{Li}_2\text{O}$ . Pour la comparaison, les intensités des spectres expérimental et simulés ont été normalisées à 90 eV. Un agrandissement de la zone entre 68 et 85 eV est donné dans l'encart.

Comme l'ont montré Moreau *et al.*<sup>20</sup> sur des composés totalement différents (BN et graphite) il est possible de considérer deux gammes d'énergies pour la simulation de l'effet du trou de cœur (la séparation des deux est symbolisée par le trait vertical sur le schéma). A basse énergie, l'effet est très important et requiert la prise en compte d'un trou complet. En revanche, à plus haute énergie, la simulation réalisée sans tenir compte de ce potentiel attractif donne de meilleurs résultats. La largeur du massif est retrouvée et le pic à 78 eV est simulé (voir l'encart de la figure III.10).

Ainsi, moyennant une description de type atomique des niveaux 1s du lithium et la soustraction systématique du terme monopolaire, le calcul du facteur de structure dynamique pour des particules indépendantes semble donner de bons résultats dans les quelques cas simples que nous avons étudiés, à savoir le lithium métallique et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (nous verrons plus tard que ce dernier cas n'est finalement pas trivial). Pour un isolant à grand gap comme  $\text{Li}_2\text{O}$ , il est cependant nécessaire d'aller au-delà de l'approximation de l'état initial, et la prise en compte du trou de cœur et de son potentiel attractif sur les bandes de conduction est nécessaire pour retrouver le résultat expérimental. La simulation de ce dernier peut être affinée en considérant deux gammes d'énergie, l'une à fort potentiel attractif et la seconde où l'effet du trou de cœur n'est pas, ou peu, ressenti.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des effets de champs locaux au seuil K du lithium, effets qui peuvent être importants dans la gamme d'énergie où se trouve ce seuil.

## ***II Effets de champs locaux au seuil K du lithium***

### ***II.1 Généralités***

Du fait de la faible énergie de liaison des états 1s du lithium, le seuil K se situe dans un domaine d'énergie où les effets de champs locaux (LFE pour Local Field Effects) peuvent modifier significativement les intensités obtenues par un calcul « basique » tel que nous venons de le présenter. Ces effets ont par exemple été mis en évidence sur des transitions à partir d'états de semi-cœur localisés comme les seuils  $\text{N}_{2,3}$  du strontium (approximativement 25 eV)<sup>1</sup> ou  $\text{M}_{2,3}$  du titane (approximativement 35 eV).<sup>2</sup> Il nous a donc semblé pertinent de sonder leur importance au seuil K du lithium, et ceci d'autant plus que des calculs montrent que leur influence est particulièrement importante sur les spectres EELS comparativement, par exemple, à des études en absorption optique.<sup>21,22</sup>

Les champs locaux sont les champs microscopiques issus des charges induites dans le matériau par le champ extérieur perturbateur. Comme la plupart des systèmes sont inhomogènes, ces champs varient rapidement dans l'espace et donnent des termes non-diagonaux dans l'expression [I.60] de  $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0$ . Pour tenir compte de ces composantes, il est nécessaire d'aller au-delà de l'approximation [I.65] et le calcul de la fonction diélectrique macroscopique doit être réalisé grâce à l'inversion [I.64] (nous nous ramenons ici à une fonction diélectrique et non à un tenseur puisque les systèmes traités sont de type cubique). Nous rappelons que cette inversion donne la fonction diélectrique macroscopique à partir du tenseur diélectrique microscopique de la façon suivante :

$$[I.64] \quad \varepsilon_M(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_{0,0}^{-1}(\vec{q}, \omega)}$$

Ces champs ont en général un effet dépolarisant puisqu'ils écrantent le champ extérieur, diminuant ainsi la réponse du matériau.<sup>1,2</sup> Ils vont parfois même jusqu'à le rendre transparent au champ excitateur, c'est par exemple le cas des nanotubes de carbone que ces effets microscopiques rendent transparents aux photons polarisés perpendiculairement à leur axe sur une gamme d'énergie allant de 0 à 5 eV.<sup>23,24</sup>

Pour évaluer l'importance des LFE au seuil K du lithium, il est nécessaire de considérer l'inversion complète de la matrice diélectrique microscopique et non plus simplement le calcul du terme de tête de cette dernière (approximation [I.65]). Ainsi, nous avons abandonné le programme WIEN2k et nous sommes tournés vers le code DP,<sup>25</sup> code utilisant les fonctions d'onde K-S du programme ABINIT. Comme nous l'avons dit précédemment, il est possible grâce à ce dernier de calculer la fonction diélectrique macroscopique d'un matériau. Celle-ci n'est cependant pas obtenue via l'inversion [I.64] mais par un calcul qui lui est équivalent :<sup>23</sup>

$$[III.3] \quad \varepsilon_M = 1 - V_C \bar{\chi}$$

où  $\bar{\chi}$  est une fonction de réponse obtenue à partir de  $\chi^0$  via la relation :<sup>26</sup>

$$[III.4] \quad \bar{\chi} = \chi^0 + \chi^0 \bar{V}_C \bar{\chi}$$



Dans cette équation,  $\bar{V}_C$  est la partie microscopique ( $\vec{G} \neq \vec{0}$ ) de la variation du potentiel de Hartree par rapport à la densité électronique :  $\frac{\delta V_H}{\delta \rho}$ . C'est précisément lui qui introduit les termes non diagonaux de  $\varepsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}$ , et donne l'équivalence avec [I.64].

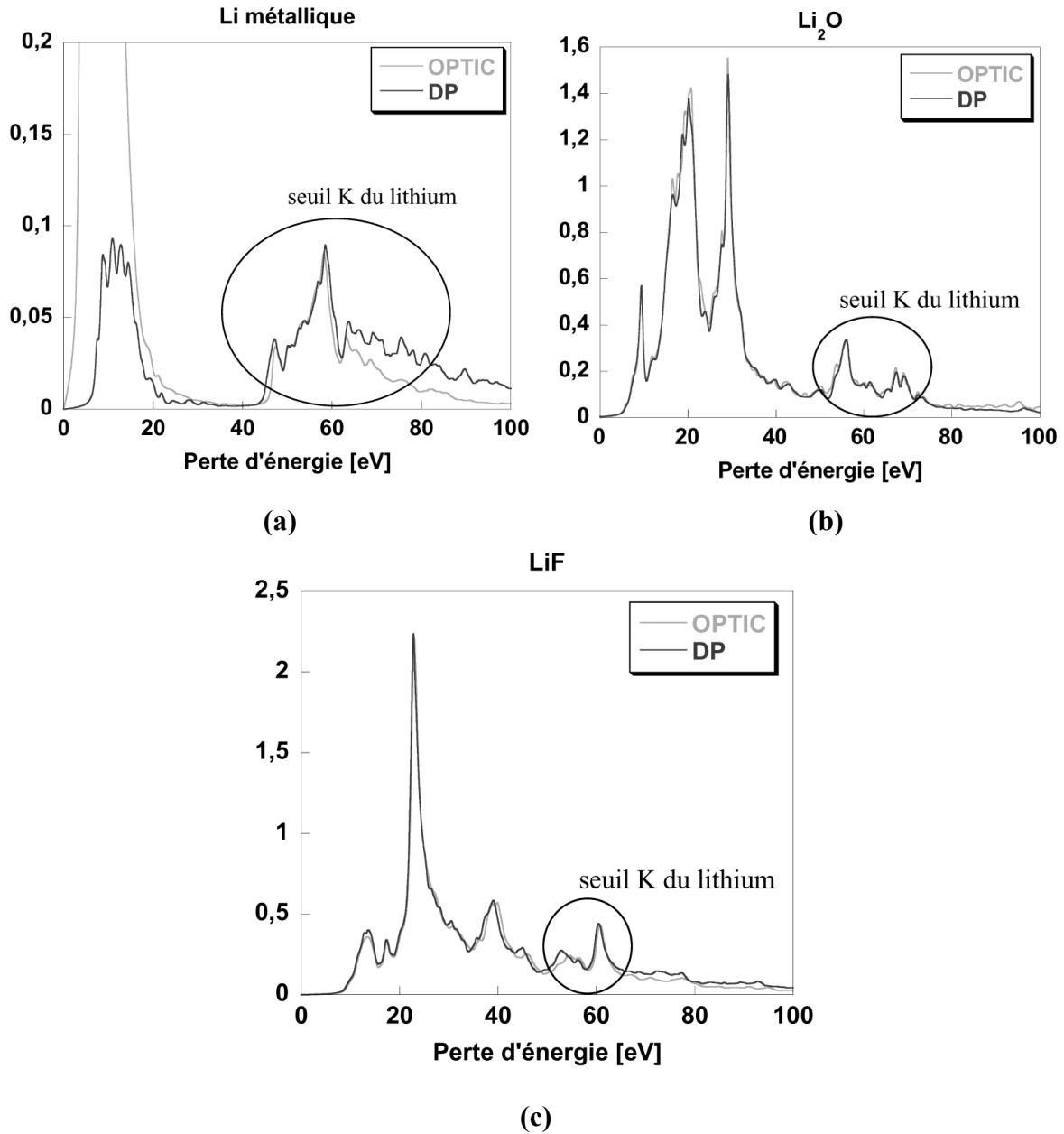
Ainsi, le code DP part du calcul de  $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0$ , qui donne la fonction diélectrique sans les effets de champs locaux puis grâce à [III.3] et [III.4] inclut ces derniers. A la différence d'un calcul OPTIC, il est possible de réaliser des calculs à  $\vec{q} \neq \vec{0}$ . D'autre part, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont obtenues simultanément, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une transformation de Kramers-Krönig.

Il est souvent stipulé dans la littérature que les effets de champs locaux augmentent avec l'inhomogénéité de densité électronique du matériau,<sup>27</sup> nous avons donc basé notre étude sur trois composés modèles : le lithium métallique,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiF}$ . Le premier exemple est un matériau dans lequel la densité électronique est relativement homogène et le lithium est très peu oxydé alors que les deux autres constituent des matériaux plus inhomogènes avec un lithium beaucoup plus oxydé ( $\text{LiF}$  est un modèle de matériau à liaison très ionique). Nous couvrons par ces trois exemples une large gamme de situations envisageables pour le lithium.

Comme nous l'avons vu précédemment, la simulation du seuil K du lithium dans des isolants tels  $\text{Li}_2\text{O}$ , et *a fortiori*  $\text{LiF}$ ,<sup>28</sup> requiert la prise en compte d'un trou de cœur pour reproduire correctement le spectre expérimental. Nous ne l'avons pas fait dans cette étude afin de nous focaliser uniquement sur les effets de champs locaux. D'autre part, la prise en compte d'une super-maille est extrêmement coûteuse en temps de calcul et en mémoire.

## ***II.2 Validation des pseudo-potentiels utilisés***

Puisque les fonctions d'ondes de Kohn-Scham entrant dans l'expression [I.60] de  $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0$ , sont obtenues via un calcul ABINIT, il nous a fallu dans un premier temps valider la qualité des pseudo-potentiels utilisés. Pour cela, nous avons comparé les fonctions diélectriques obtenues avec DP et OPTIC sans tenir compte des effets de champs locaux, le calcul OPTIC donnant, dans ces conditions, la fonction diélectrique de référence puisqu'il est basé sur un calcul tous électrons. Les résultats obtenus pour chacun de ces trois composés sont donnés en figure III.11.



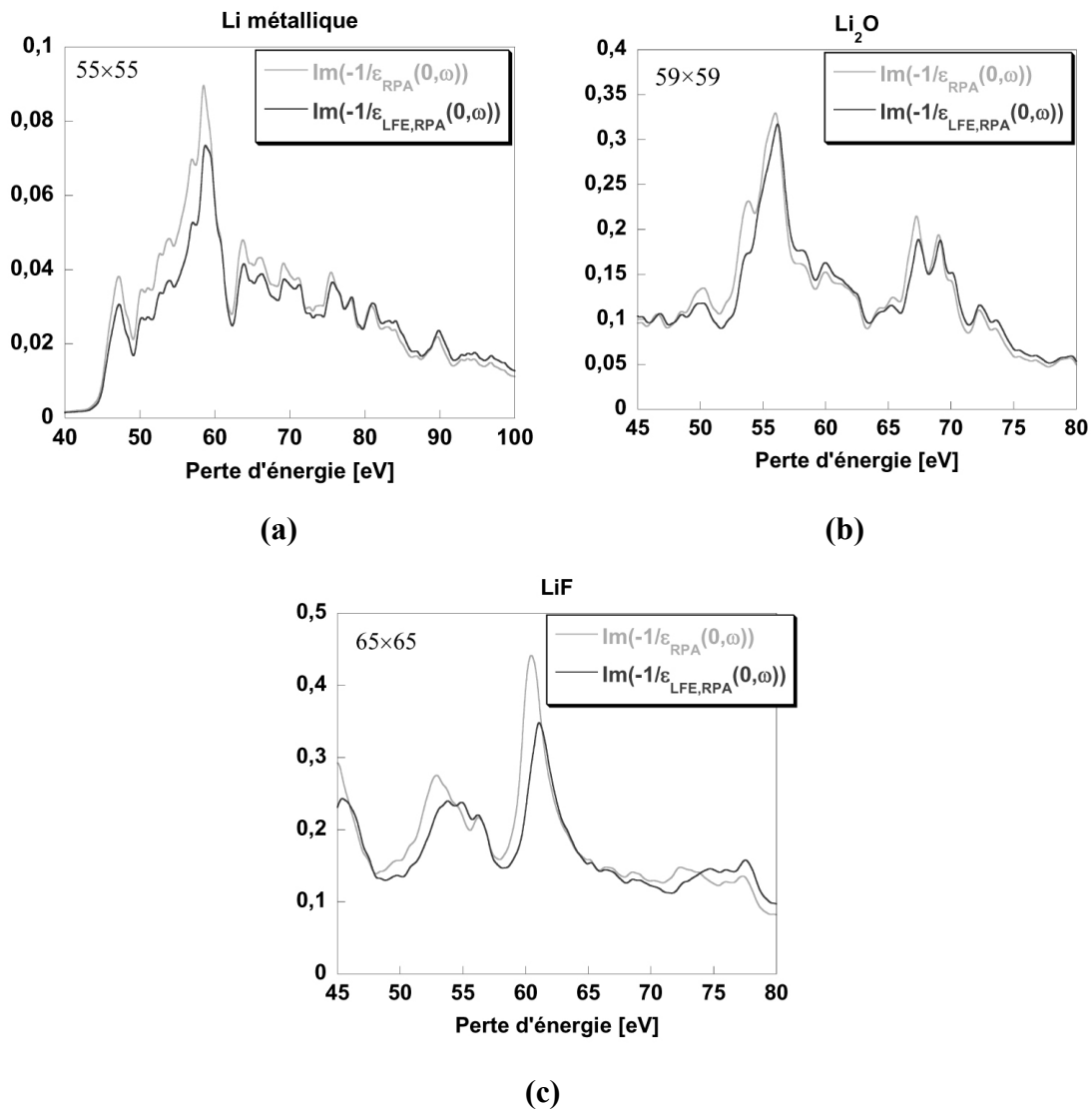
**Fig III.11 :** Comparaison entre les fonctions de perte d'énergie calculée avec OPTIC et DP pour le lithium métallique (a), Li<sub>2</sub>O (b) et LiF (c). Les calculs ont été réalisés dans l'approximation RPA et sans tenir compte des effets de champs locaux.

Si l'on se focalise sur le seuil K du lithium, l'accord entre les calculs DP et OPTIC est excellent. On peut cependant remarquer, dans le cas du lithium métallique, que les intensités calculées au-dessus de 65 eV semblent légèrement surestimées par le calcul DP. Le pseudo-potentiel ayant été généré grâce à un état de référence de type Li<sup>+</sup>, il est tout à fait possible qu'il ne soit pas optimal dans le cas du lithium pur. Par ailleurs, le plasmon n'est pas calculé par DP. Ceci est dû au fait que les transitions intra-bandes, qui sont la contribution majoritaire dans ce plasmon, ne sont pas prises en compte dans le calcul DP, ce qui provoque ce déficit d'intensité aux basses énergies. La petite contribution des transitions 2s → 2p du lithium dans

ce plasmon, est calculée. L'accord global entre calculs OPTIC et DP est cependant très correct, ce qui démontre la qualité des pseudo-potentiels que nous avons utilisés.

### II.3 Effets de champs locaux au seuil K du lithium

Les spectres obtenus avec et sans la prise en compte des LFE en  $\vec{q} = \vec{0}$  sont donnés en figure III.12. La convergence sur le calcul des LFE a été vérifiée en augmentant la taille de la matrice diélectrique (nombre de composantes  $\vec{G}, \vec{G}'$ ) jusqu'à obtenir des spectres convergés, le calcul avec une matrice  $1 \times 1$  donnant la fonction diélectrique sans LFE. La taille de cette matrice est donnée dans chaque cas.

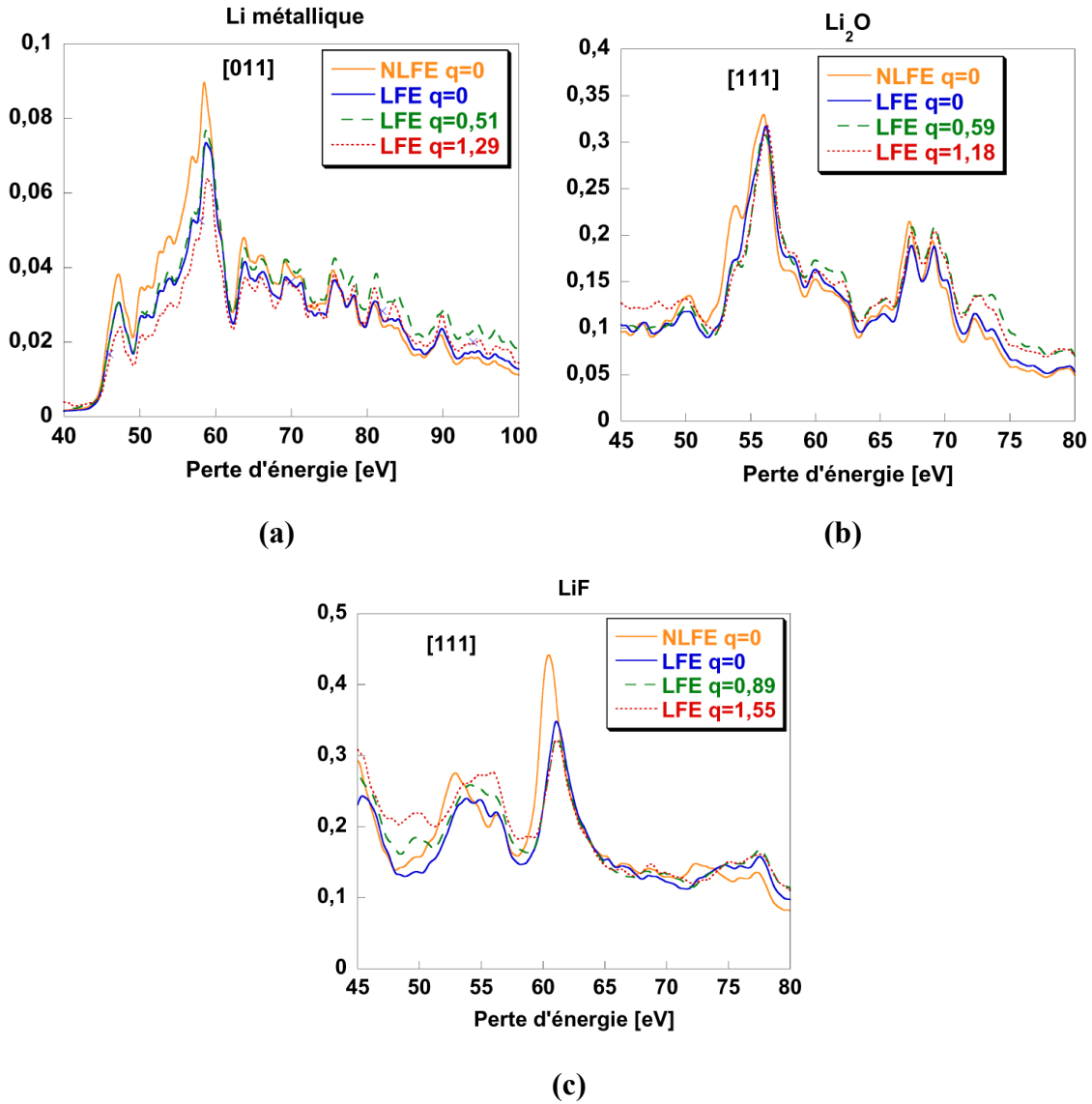


**Fig III.12** : comparaison entre fonction de perte d'énergie avec,  $\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_{LFE,RPA}(0,\omega)}\right)$ , et sans champs locaux,

$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_{RPA}(0,\omega)}\right)$ , au seuil K du lithium dans Li (a),  $\text{Li}_2\text{O}$  (b) et LiF (c).

Les tailles de matrices obtenues sont tout à fait similaires à ce qui est reporté dans la littérature :  $65 \times 65$  ou  $59 \times 59$  dans le cas du plasmon du silicium<sup>21,22</sup> ou  $57 \times 57$  dans le cas du seuil  $N_{2,3}$  du strontium.<sup>1</sup> Pour un champ excitateur ayant une longueur d'onde macroscopiques, ce qui correspond à un moment transféré  $\vec{q} = \vec{0}$ , les effets de champs locaux au seuil K du lithium sont dans l'ensemble relativement faibles quoique sensibles dans le cas extrême de LiF. Ils peuvent raisonnablement être négligés dans une première approximation. D'autre part, il est loin d'être évident de corréler l'importance de ces effets à un quelconque changement d'inhomogénéité de ces composés. En effet, même si comme nous l'attendions, ils sont les plus importants dans le cas de LiF, ces derniers n'ont pratiquement aucun effet sur le seuil K du lithium dans  $Li_2O$ .

Nous avons, dans un deuxième temps, étudié l'influence de la longueur d'onde du champ excitateur sur l'intensité de ces effets en augmentant le module de  $\vec{q}$ . En effet, un moment transféré plus grand correspond à un champ excitateur de longueur d'onde plus faible, ayant ainsi tendance à augmenter les LFE.<sup>29</sup> Pour chacun des calculs, présentés en figure III.13, nous avons vérifié à nouveau la convergence de la taille de la matrice diélectrique et celle-ci n'a pas paru affectée par la valeur de  $\vec{q}$ . Comme des effets d'anisotropie sur les LFE ont été observés expérimentalement sur le diamant<sup>29</sup> et prédits théoriquement pour des phases cubiques,<sup>30</sup> les vecteurs  $\vec{q}$  ont été choisis suivant les trois directions principales des réseaux cubiques ([100], [110] et [111]). Nous présentons cependant, dans les trois cas, les résultats relatifs à une direction donnée (indiquée sur chaque graphique) puisque, contrairement aux observations précédentes, les LFE se sont avérés très comparables dans toutes les directions sondées. La norme de  $\vec{q}$  est indiquée, pour chaque cas, en  $\text{\AA}^{-1}$  et le calcul en  $\vec{q} = \vec{0}$  n'incluant pas les champs locaux redonné pour la comparaison. Nous avons par ailleurs pris soin de vérifier que l'intensité calculée au seuil K du lithium est très faiblement dépendante de  $|\vec{q}|$ , ce qui implique que les différences d'intensités visibles sur les graphes de la figure III.13 sont dues aux effets de champs locaux.

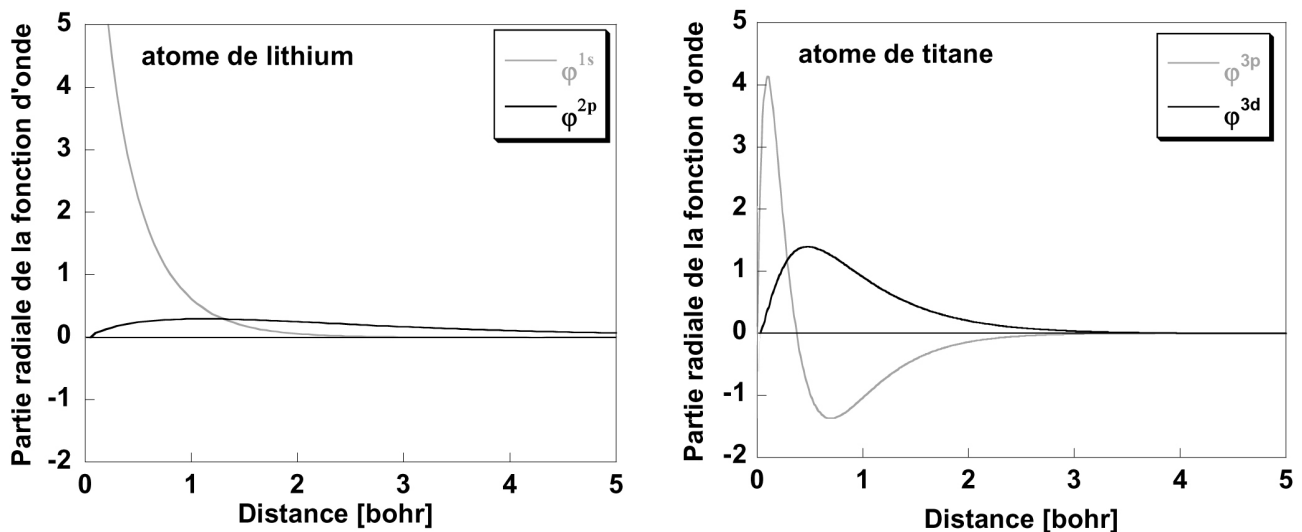


**Fig III.13 :** Influence de la norme du moment transféré sur les effets de champs locaux (LFE) au seuil K du lithium dans Li (a),  $Li_2O$  (b) et LiF (c). Pour chaque cas, la direction du vecteur  $\vec{q}$  dans la maille cubique ainsi que le calcul sans champs locaux (NLFE) en  $\vec{q} = \vec{0}$  sont indiqués

On constate bien l'augmentation des LFE avec la norme de  $\vec{q}$  dans le cas du lithium pur, en revanche les changements pour LiF sont très faibles. Le cas de  $Li_2O$  semble beaucoup plus complexe puisque même pour une valeur de  $q$  relativement importante, les LFE au seuil K du lithium sont très faibles.

D'une façon générale, les effets de champs locaux au seuil K du lithium sont peu importants par rapport à ce qui est constaté sur les seuils  $M_{2,3}$  des métaux de transition et ceci quel que soit son degré d'oxydation ou son environnement. Ainsi, nous pourrions par la suite considérer l'approximation [I.65] comme valide pour nos simulations. Cette faible contribution des champs locaux s'explique assez bien si on considère le raisonnement

développé par Aryasetiawan *et al.*<sup>27</sup> Ceux-ci ont en effet démontré, en prenant les exemples de Ni et NiO, que l'intensité des effets de champs locaux pour un seuil donné pouvait être qualitativement reliée à l'intégrale coulombienne liée à une densité de charge  $\rho_\mu(\vec{r}) - \bar{\rho}$  où  $\rho_\mu(\vec{r})$  correspond au produit des deux fonctions d'ondes impliquées dans la transition considérée et  $\bar{\rho}$  est  $\rho_\mu(\vec{r})$  moyennée sur l'espace. A titre d'illustration, nous comparons en figure III.14, les distributions radiales des fonctions d'ondes atomiques 1s, 2p du lithium, et des fonctions 3p, 3d du titane pour lequel les LFE sont importants au seuil M<sub>2,3</sub>.<sup>2</sup> Le calcul est de type atomique mais peut être considéré comme une bonne approximation de ce que sont les fonctions d'onde dans le solide.



**Fig III.14** : Distribution radiale des fonctions d'onde atomiques obtenues par un calcul tous électrons pour le lithium (gauche) et le titane (droite).

Il apparaît très clairement dans le cas du titane que les fonctions d'onde 3p et 3d impliquées dans le seuil M<sub>2,3</sub> sont fortement variables dans l'espace avec des maxima prononcés à 0,1, 0,5 et 0,7 bohr du noyau, donnant une densité  $\rho_\mu(\vec{r}) - \bar{\rho}$  non négligeable. En revanche, si la partie radiale de la fonction d'onde 1s du Li admet un maximum en zéros, la 2p est une fonction extrêmement plate. On comprend facilement ici que la densité résultante  $\rho_\mu(\vec{r}) - \bar{\rho}$  est alors proche de zéro, ce qui explique l'absence d'effets de champs locaux constatée.

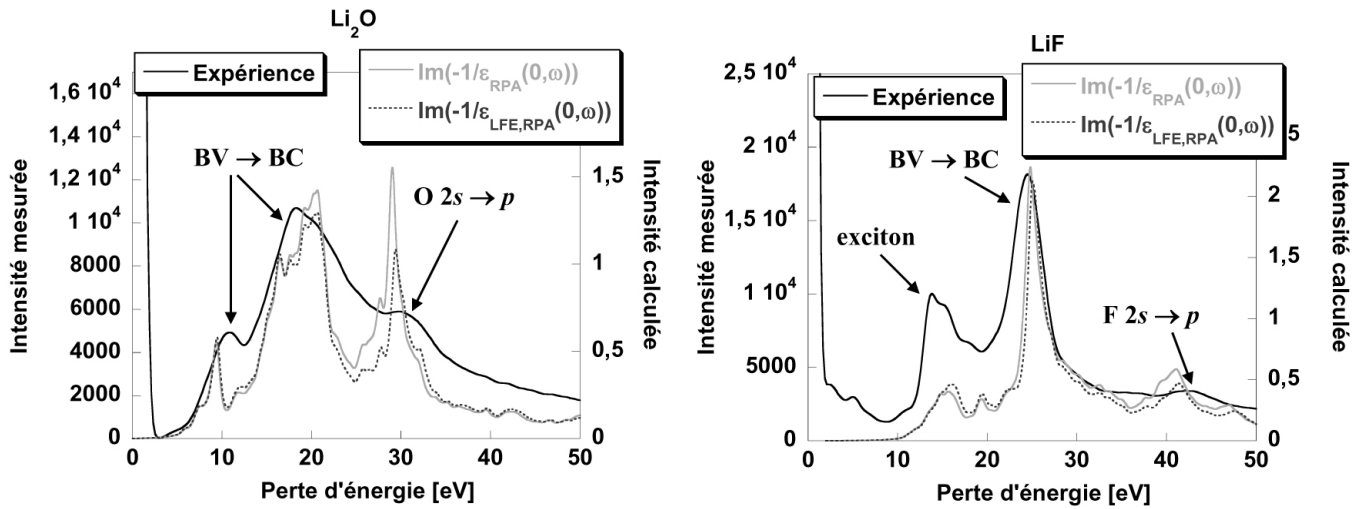
Cette approche est intéressante dans le sens où elle montre bien la nécessité, pour avoir des LFE importants, d'avoir non seulement des états initiaux et finaux localisés mais aussi que cette localisation se fasse en un même endroit de l'espace. Elle donne cependant une

vision très atomique du problème des champs locaux, vision qui évince les effets liés au solide. Or, les différences observées au seuil K du lithium entre Li, Li<sub>2</sub>O et LiF montrent bien l'influence de ces effets, tout comme l'influence des LFE sur les pertes faibles des nanotubes de carbone, où ils deviennent alors prépondérants.<sup>23,24</sup>

Pour terminer cette étude, nous nous intéressons à l'analyse des pertes faibles obtenues sur Li<sub>2</sub>O et LiF.

#### II.4 Effets de champs locaux sur les spectres de pertes faibles de Li<sub>2</sub>O et LiF

Les calculs obtenus sur les pertes faibles des deux composés Li<sub>2</sub>O et LiF sont comparés aux spectres EELS expérimentaux sur une gamme d'énergie allant de 0 à 50 eV sur la figure III.15. Pour chaque cas, le calcul sans et avec champs locaux est donné.



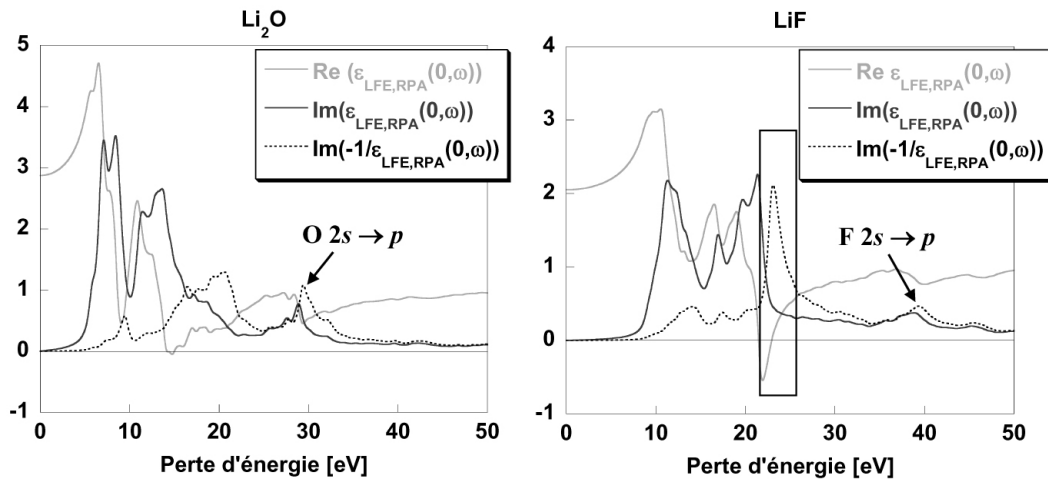
**Fig III.15** : Comparaison entre les spectres de pertes faibles obtenus sur Li<sub>2</sub>O (gauche) et LiF (droite) et les calculs obtenus sans ( $\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon_{\text{RPA}}(0, \omega)}\right)$ ) et avec ( $\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon_{\text{LFE,RPA}}(0, \omega)}\right)$ ) l'inclusion des effets de champs locaux. Dans le cas de LiF, un décalage de 2 eV a été nécessaire pour accorder le spectre théorique au spectre expérimental.

D'une façon générale, l'accord entre les calculs et les expériences est bon et est amélioré lorsque l'on inclut les effets de champs locaux. Dans le cas de Li<sub>2</sub>O, le pic intense calculé à 29 eV et correspondant aux transitions des niveaux 2s de l'oxygène vers les niveaux *p*, est très fortement réduit lorsque les LFE sont pris en compte, améliorant très nettement l'accord avec le spectre expérimental. On assiste au même type de phénomène pour les transitions 2s vers *p* du fluor dans LiF (à approximativement 40 eV), l'effet est cependant moins important. Cette diminution des effets de champs locaux sur les transitions 2s → *p* du fluor peut être liée à une plus grande délocalisation des niveaux *p* vides de cet atome dans LiF par rapport à ceux de l'oxygène dans Li<sub>2</sub>O. Cette délocalisation est évoquée par Michiels *et*

al.<sup>31</sup> et est confirmée par le pic évasé obtenu en figure III.15 sur LiF par rapport à la structure intense calculée pour Li<sub>2</sub>O.

Nous passons rapidement sur l'exciton observé expérimentalement sur le spectre de LiF, structure qui n'est évidemment pas calculée par notre approche et au sujet de laquelle la littérature est extrêmement abondante.<sup>32,33,34</sup> Par ailleurs, le spectre expérimental de LiF présente des structures fines à des énergies inférieures à 10 eV. Ces structures, fortement dépendantes de la température, sont elles aussi bien traitées dans la littérature<sup>35,36,37,38,39</sup> et peuvent, pour une partie d'entre elles, être interprétées comme étant dues à des centres fluorés formant des pièges à électrons.<sup>40</sup>

Si l'on se focalise maintenant sur le pic principal du spectre de LiF, à 24 eV, il est étonnant de constater qu'à l'inverse de celui observé à 29 eV dans le spectre de Li<sub>2</sub>O, il n'est pratiquement pas affecté par les LFE. Ceci est d'autant plus troublant que, comme nous l'avons vu précédemment au seuil K du lithium, la structure très inhomogène de LiF semble favoriser ce type d'effets. Nous nous sommes donc penchés plus en détail sur la nature de ce pic et donc sur les fonctions diélectriques de ces deux matériaux. Leurs parties réelle et imaginaire respectives sont représentées en figure III.16.



**Fig III.16** : Fonctions diélectriques de Li<sub>2</sub>O et LiF calculées en tenant compte des effets de champs locaux. Le pic intense observé à 24 eV sur le spectre de LiF est repéré par un cadre.

Le pic à 29 eV dans le spectre de Li<sub>2</sub>O représente bien une transition inter-bande comme elle peut être décrite par le modèle de Lorentz (voir annexe II) : un pic d'absorption (dans  $\text{Im}(\epsilon_{LFE,RPA})$ ) associé à une oscillation de  $\text{Re}(\epsilon_{LFE,RPA})$ . En vertu des arguments présentés au paragraphe précédent, il n'est donc pas étonnant que les LFE y soient importants. En revanche, il n'en est rien pour le pic à 24 eV dans le spectre de LiF. Dans cette gamme d'énergie, de 22 à 26 eV (cadre de la figure), le comportement de LiF est très proche de celui



d'une résonance plasmon puisque  $\varepsilon_{LFE,RPA}(0, \omega)$  a un comportement très voisin de ce que donne le modèle de Drude pour un métal (voir annexe II), à savoir que la partie réelle croise l'axe des abscisses par valeurs croissantes et la partie imaginaire est monotone décroissante. Il paraît cependant difficile de parler de plasmon pur, comme on l'entend dans le cas d'un métal ou d'un semi-conducteur comme Si, pour un isolant à grand gap tel que LiF. Il est peut-être donc plus réaliste d'y voir des transitions inter-bandes exacerbées par une réponse de type plasmon : ce type de phénomène a été appelé plasmon d'inter-bande par certains auteurs.<sup>41</sup> Cette exacerbation explique d'ailleurs pourquoi d'une structure à trois massifs dans la partie imaginaire de  $\varepsilon_{LFE,RPA}(0, \omega)$  à 11, 16,7 et 21,2 eV, on passe à un spectre dominé par une seule structure à 24 eV dans le spectre de perte d'énergie.

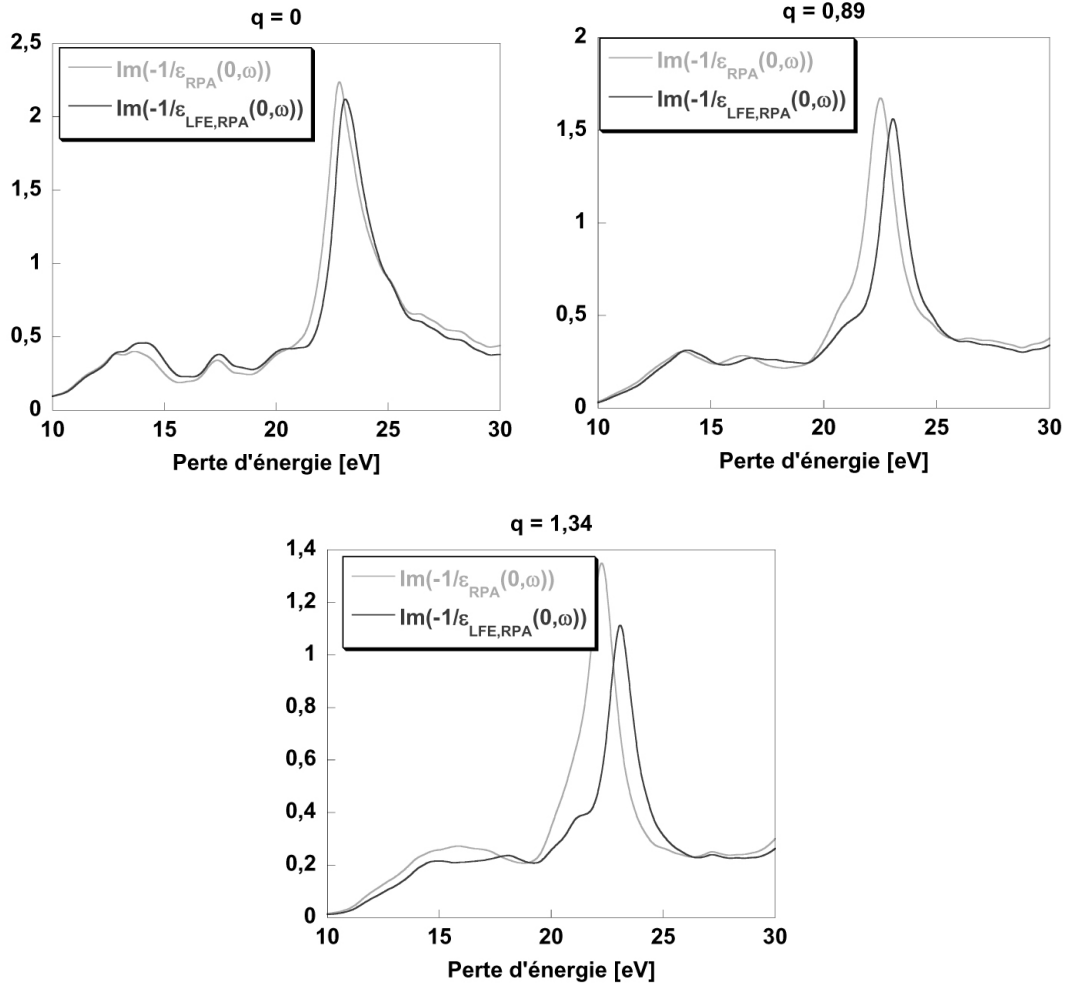
On peut d'ailleurs remarquer un phénomène similaire, moins intense cependant, pour les pertes faibles de Li<sub>2</sub>O puisque le deuxième massif autour de 13 eV présent dans la partie imaginaire de  $\varepsilon_{LFE,RPA}(0, \omega)$  est lui aussi exacerbé dans le spectre EELS par une chute de la partie réelle de  $\varepsilon_{LFE,RPA}(0, \omega)$  vers zéros. Le spectre de perte d'énergie est alors dominé par un large pic autour de 20 eV au lieu de deux pour la partie imaginaire de  $\varepsilon_{LFE,RPA}(0, \omega)$ , pic très peu influencé par les LFE lui aussi.

Le plasmon d'inter-bande de LiF est beaucoup plus aigu que celui observé pour Li<sub>2</sub>O, Ceci est en accord avec la loi simple selon laquelle la largeur à mi-hauteur  $\Delta E_{1/2}(0)$  d'un plasmon est directement proportionnelle à l'inverse de la dérivée de la partie réelle de la fonction diélectrique par rapport à l'énergie, prise à la fréquence  $\omega_p$  du plasmon :<sup>42</sup>

$$[\text{III.5}] \quad \Delta E_{1/2}(0) \propto 2\hbar \left| \frac{\partial \text{Re}(\varepsilon_{LFE,RPA}(0, \omega))}{\partial \omega} \right|_{\omega_p}^{-1}$$

Ainsi, le pic intense observé à 24 eV dans le spectre de pertes faibles de LiF ne correspond non pas à une transition entre états localisés, ce qui induirait d'importants effets de champs locaux, mais à une réponse de type plasmon d'inter-bande. Ce phénomène est très proche de ce qui est calculé pour le cas des plasmons de métaux alcalins pour lesquels les LFE à  $\vec{q} = \vec{0}$  sont négligeables<sup>42</sup> du fait de la délocalisation de ce type de phénomène. Cette similitude de comportement peut expliquer l'absence quasi-totale de LFE pour cette structure.

Il est tout de même important de nuancer notre propos puisque pour des moments transférés importants, les effets de champs locaux influent cependant sur ce pic. La figure III.17 illustre ce point avec des calculs obtenus pour des vecteurs  $\vec{q}$  croissants le long de la direction [111] du cube. Les normes de  $\vec{q}$  sont données en  $\text{\AA}^{-1}$ .



**Fig III.17** : Evolution de l'influence des effets de champs locaux sur le plasmon d'inter-bande de LiF en fonction du moment transféré.

Nos calculs, corroborés en cela par des mesures EELS,<sup>43</sup> montrent que ce pic ne suit pas une dispersion quadratique en  $\vec{q}$  comme le font les plasmons dans les métaux ou les semiconducteurs.<sup>44,45,46,42</sup> Nous y voyons là une confirmation que cette structure ne peut pas être considérée comme un plasmon pur mais comme une excitation bien plus complexe.

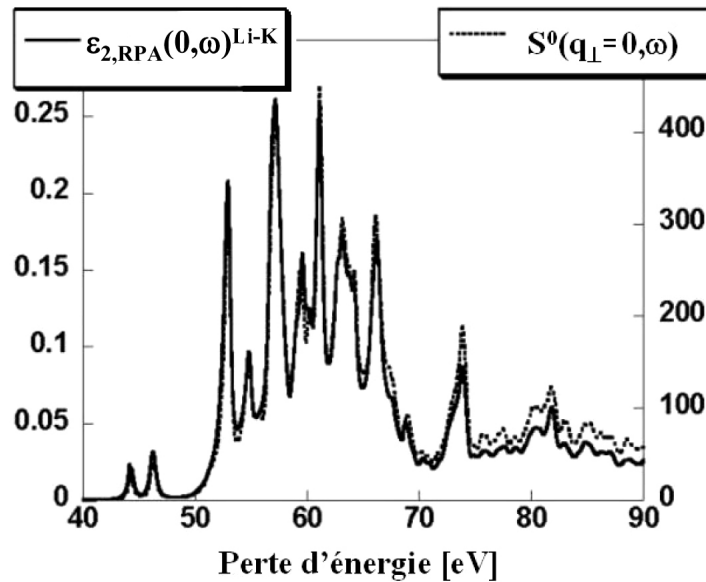
Ainsi, l'étude attentive des effets de champs locaux dans des composés simples tels que Li, Li<sub>2</sub>O et LiF nous a permis de montrer leur faible importance au seuil K du lithium. Par ailleurs, la différence de comportements des structures des pertes faibles de Li<sub>2</sub>O et LiF vis à vis de ces effets, nous a permis de mettre en évidence des signatures spectroscopiques

complexes qualifiées de plasmon d'inter-bande. Nous allons maintenant nous attacher à un dernier point important dans la simulation du seuil K du lithium : les effets de polarisation.

### III Effets d'écrantage au seuil K du lithium

#### III.1 Des particules indépendantes à la prise en compte de l'écrantage

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que, dans le cadre de la théorie de Bethe, les simulations du seuil K du lithium peuvent être obtenues en considérant le facteur de structure dynamique pour des particules indépendantes :  $S^0(\vec{q}, \omega)$ . Ce terme donne la réponse du matériau au champ extérieur produit par l'électron rapide sous la forme de transitions entre niveaux pleins et niveaux vides d'un atome donné. En ce sens, il est égal à la partie imaginaire de la fonction de réponse  $\chi^0(\vec{q}, \omega)$  et est donc proportionnel à la partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée dans l'approximation RPA. Ce point est illustré par la figure III.18 qui compare le seuil K du lithium donné par un calcul TELNES avec celui donné par la partie imaginaire de la fonction diélectrique obtenue en utilisant le code OPTIC. L'extraction du seuil K du lithium de la fonction diélectrique totale sera détaillée dans la prochaine partie.



**Fig III.18 :** Comparaison entre les seuils K du lithium dans  $LiMn_2O_4$  obtenus par le calcul de  $S^0(q_{\perp} = 0, \omega)$  et de  $\epsilon_{2,RPA}(0, \omega)$ .

Pour la comparaison, le calcul TELNES a été réalisé en prenant un angle de collection  $\beta$  égal à 0 : aucune intégration en  $\vec{q}$  n'est réalisée et seule une composante parallèle du moment

transféré est considérée (voir la figure II.13). On ne retrouve cependant pas tout à fait la situation d'un calcul OPTIC où  $\vec{q} = \vec{0}$  mais la différence entre les deux est, du point de vue du calcul, négligeable. D'autre part, un même élargissement gaussien de 0,4 eV a été appliqué aux deux calculs.

Le fait que les intensités calculées par ces deux approches ne soient pas égales mais simplement proportionnelles est dû à la différence entre les pré-facteurs entrant dans les expressions [I.51] du facteur de structure dynamique et [I.62] de la fonction diélectrique. Dans le premier cas, on trouve la section efficace de diffusion de Rutherford,<sup>47</sup>

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R = \frac{4m_e^2 e^4}{\hbar^4 \vec{q}^4},$$

exprimée en mètres carrés et pondérée par le rapport des vecteurs d'onde de l'électron incident avant et après interaction. On retrouve ici une approche fondée sur la diffusion de particules pour l'interprétation de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Dans le second, le pré-facteur en  $\frac{4\pi e^2}{q^2 \tau}$  multiplié par un facteur  $\pi$  provenant de la relation de Dirac ([I.61]), est homogène à une énergie ce qui, multiplié par  $\chi_{\vec{G},\vec{G}}^0$ , donne une fonction diélectrique sans unité. Ces pré-facteurs reflètent la différence entre les deux approches physiques envisagées pour traiter ce problème de réponse du matériau. On pourra par ailleurs remarquer l'effet de la prise en compte de la durée de vie de l'état excité sur le spectre simulé, en comparant les seuils donnés ici à ceux de la figure III.5 : les structures obtenues à partir de 10 eV au-dessus du seuil sont fortement atténuées lorsque cette durée de vie est considérée.

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre qu'une première voie pour aller au-delà de l'approximation des particules indépendantes consiste à tenir compte de l'effet du trou de cœur laissé par l'électron excité sur le potentiel autocohérent. Cependant, en même temps qu'il induit une transition au sein du matériau, le champ électrique externe provoque la polarisation de ce dernier, polarisation qui est décrite par la partie réelle de la fonction diélectrique (équation [I.58]). Il est donc impératif, pour décrire la réponse du matériau dans son ensemble, de tenir compte de cette polarisation et de corriger  $S^0(\vec{q}, \omega)$  des effets d'écrantage induits dans le matériau.<sup>48</sup> Comme l'ont montré Pines et Nozières,<sup>49</sup> il faut pour cela pondérer  $S^0(\vec{q}, \omega)$  par le carré de la fonction diélectrique ; on obtient alors le facteur de structure dynamique dans l'approximation RPA :

$$[\text{III.6}] \quad S^{RPA}(\vec{q}, \omega) = \frac{S^0(\vec{q}, \omega)}{[\varepsilon_{RPA}(\vec{q}, \omega) \cdot \varepsilon_{RPA}^*(\vec{q}, \omega)]} = \frac{S^0(\vec{q}, \omega)}{[\varepsilon_{1,RPA}(\vec{q}, \omega)]^2 + [\varepsilon_{2,RPA}(\vec{q}, \omega)]^2}$$

où  $\varepsilon_{RPA}^*(\vec{q}, \omega)$  désigne la fonction complexe conjuguée de  $\varepsilon_{RPA}(\vec{q}, \omega)$ . Le facteur de structure exact calculé avec les fonctions d'onde à plusieurs corps  $\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  tient directement compte de ce genre de corrections.

Ces effets sont négligeables sur la plupart des seuils de pertes de cœur correspondant à des transitions depuis des niveaux atomiques profonds, puisque alors :  $\varepsilon_{1,RPA}(\vec{q}, \omega) \rightarrow 1$  et  $\varepsilon_{2,RPA}(\vec{q}, \omega) \rightarrow 0$  donc  $\varepsilon_{RPA}(\vec{q}, \omega) \cdot \varepsilon_{RPA}^*(\vec{q}, \omega) \rightarrow 1$ . Ainsi il est souvent admis que :

$$[\text{III.7}] \quad S^0(\vec{q}, \omega) = S^{RPA}(\vec{q}, \omega)$$

Ceci explique le succès du code TELNES dans la simulation de pertes de cœur sur des seuils aussi variés que les seuils K du carbone, de l'azote et du bore dans des composés BN et  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,<sup>20</sup> le seuil K du carbone dans des nanotubes,<sup>50</sup> les seuils  $L_3$  du titane et du manganèse dans des oxydes de type  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{MnO}_2$ <sup>10</sup> ou encore le seuil K de l'oxygène dans des bronzes de vanadium.<sup>51</sup> Nous montrerons que tel n'est pas forcément le cas pour le lithium.

### ***III.2 Influence du seuil $M_{2,3}$ du manganèse sur le seuil K du lithium dans $\text{LiMn}_2\text{O}_4$***

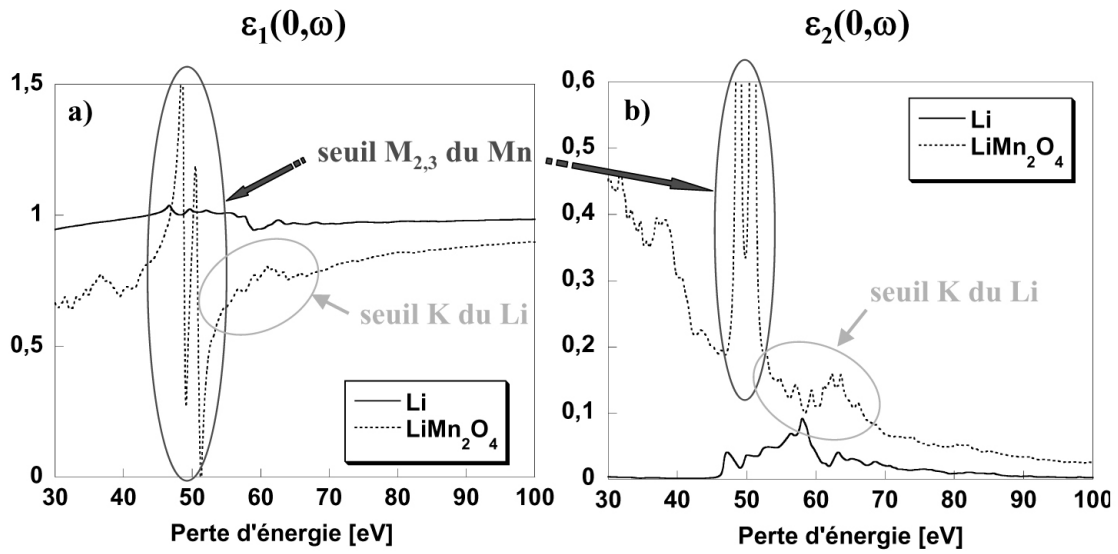
Les matériaux pour batteries contenant souvent un métal de transition, le seuil K du lithium peut se trouver superposé au seuil  $M_{2,3}$  dudit métal. Dans ces conditions, les effets de polarisation induits au seuil K du lithium peuvent s'avérer non-négligeables. Nous les avons étudiés en nous intéressant, non pas à  $S^{RPA}(\vec{q}, \omega)$ , mais à une grandeur qui lui est proportionnelle : la fonction de perte d'énergie calculée dans l'approximation RPA (équation [I.57]) :

$$[\text{III.8}] \quad \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_{RPA}(0, \omega)}\right) = \frac{\varepsilon_{2,RPA}(0, \omega)}{[\varepsilon_{1,RPA}(0, \omega)]^2 + [\varepsilon_{2,RPA}(0, \omega)]^2} \propto \frac{S^0(\vec{q}_\perp = 0, \omega)}{[\varepsilon_{1,RPA}(0, \omega)]^2 + [\varepsilon_{2,RPA}(0, \omega)]^2}$$

Cette grandeur est directement accessible grâce à un calcul OPTIC. Dans la suite de cette partie, nous désignerons par « Terme Correctif : TC » le terme

$\frac{1}{[\varepsilon_{1,RPA}(0,\omega)]^2 + [\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)]^2}$  qui permet de pondérer  $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)$  ou  $S^0(\vec{q}_\perp = 0, \omega)$  par les effets d'écrantage.

Dans le but d'évaluer l'importance du TC sur le seuil K du lithium calculé dans l'approximation des particules indépendantes, nous nous sommes focalisés sur deux exemples: le lithium métallique et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Les parties réelle et imaginaire de leurs fonctions diélectriques respectives sont représentées sur les figures III.19 (a) et (b). Les signatures relatives aux seuils  $M_{2,3}$  du manganèse et K du lithium dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sont indiquées par des flèches.



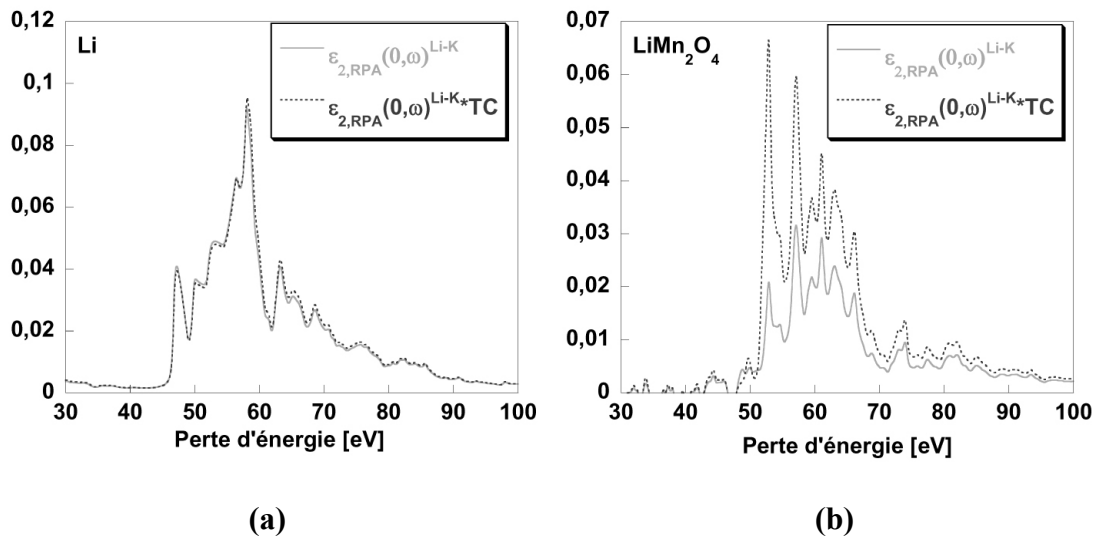
**Fig III.19** : Parties réelles (a) et imaginaires (b) de  $\varepsilon_{RPA}(0, \omega)$  calculées pour le lithium métallique (lignes pleines) et le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (pointillés).

Il apparaît clairement d'après cette figure que dans le cas du lithium métallique, les effets d'écrantage vont être négligeables puisque  $\varepsilon_{1,RPA}(0, \omega)$  est très proche de 1 et que  $\varepsilon_{2,RPA}(0, \omega)$  est nulle avant le seuil du lithium. Au contraire dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , les deux résonances intenses dues au seuil  $M_{2,3}$  du manganèse et correspondant à l'excitation d'électrons  $3p$  vers les orbitales  $3d$  du métal (voir le modèle de Lorentz dans l'annexe II), induisent des variations importantes des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, traduisant un écrantage important pour les énergies correspondantes. Le seuil K du lithium (indiqué par une flèche) étant calculé à ces mêmes énergies, on attend une influence majeure du TC sur  $\varepsilon_{2,RPA}(0, \omega)$ . L'analyse détaillée de ces effets nécessite cependant l'extraction du seuil K du lithium de la fonction diélectrique globale de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , qui, sinon, est noyé dans le seuil  $M_{2,3}$  du manganèse.

Ceci peut être réalisé assez simplement puisque dans l'approximation RPA, le calcul de  $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)$  est réalisé en faisant la somme de toutes les transitions permises par les éléments de matrice de [I.60] pris dans l'approximation dipolaire. Ces transitions étant considérées comme indépendantes, il est possible d'isoler celles correspondant aux états 1s du lithium. On a :

$$[\text{III.9}] \quad \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_{RPA}(0,\omega)}\right) = \varepsilon_{2,RPA}(0,\omega) \times TC = \left(\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)^{Li-K} + \varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)^{autres}\right) \times TC$$

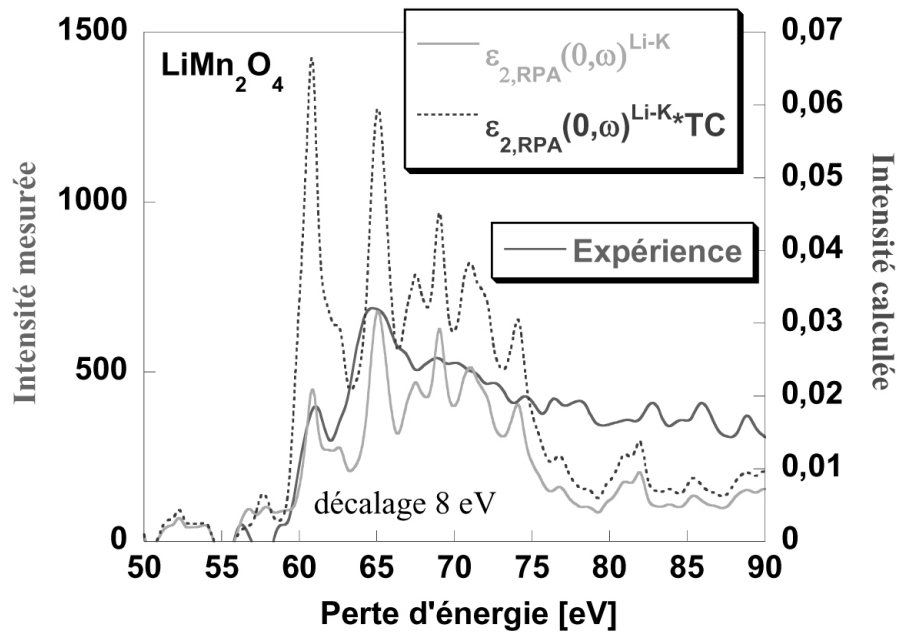
Le terme  $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)^{Li-K}$  représente la partie de la fonction diélectrique liée à l'absorption d'énergie par l'atome de lithium : elle est proportionnelle au facteur de structure dynamique  $S^0(\vec{q},\omega)$  et c'est elle qui est représentée sur la figure III.18. Le terme  $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)^{autres}$  représente tous les autres phénomènes d'absorption, la somme de ces deux contributions redonnant  $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)$ . Les effets de polarisation sur le seuil K du lithium sont donc représentés par l'influence du TC ( $\frac{1}{[\varepsilon_{1,RPA}(0,\omega)]^2 + [\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)]^2}$ ), calculé à partir de la fonction diélectrique globale du matériau, sur  $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)^{Li-K}$ . Cette influence est présentée sur la figure III.20.



**Fig III.20** : Comparaison entre les seuils K du lithium calculés dans l'approximation des particules indépendantes ( $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)^{Li-K}$ ) ou corrigés des effets d'écrantage ( $\varepsilon_{2,RPA}(0,\omega)^{Li-K}*TC$ ) pour le lithium pur (a) et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (b).

On constate bien que les effets d'écrantage sur le seuil K du lithium dans le lithium pur sont totalement négligeables. C'est d'ailleurs le même type d'observation au seuil K du béryllium dans  $\text{Be}_2\text{C}$  qui a conduit C. Hébert à conclure que TELNES donne  $S^{RPA}(\vec{q}, \omega)$ .<sup>9</sup> En réalité il n'en est rien comme le montre la figure III.20 (b), mais du fait de l'absence de seuil avant le seuil K du lithium (ou celui du béryllium), les effets de polarisation se réduisent simplement à un facteur d'échelle qui dans le cas présent est pratiquement égal à 1.

En ce qui concerne le seuil K du lithium dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , les effets dus au seuil  $\text{M}_{2,3}$  du manganèse sont très importants : l'intensité du seuil K du lithium est multipliée par un facteur trois en début de seuil. Cependant, si on compare maintenant le spectre corrigé au spectre expérimental (figure III.21), on constate que la prise en compte du TC réduit nettement l'accord entre l'expérience et la simulation.

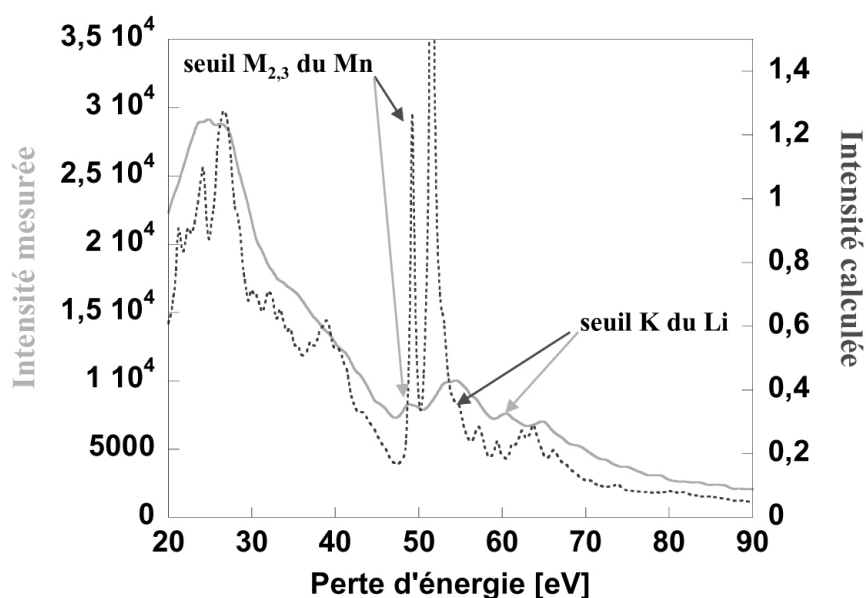


**Fig III.21** : Comparaison des simulations corrigées (trait plein clair) ou non (pointillés) du seuil K du lithium dans  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  avec le spectre expérimental (trait plein foncé). Les spectres calculés ont été décalés de 8 eV vers les hautes énergies pour être superposés à l'expérience.

Le désaccord flagrant entre l'expérience et la simulation corrigée s'explique par deux insuffisances de notre calcul. Tout d'abord, comme nous l'avons expliqué au paragraphe II.2.3 du premier chapitre, les valeurs propres obtenues par un calcul DFT simple ne correspondent pas aux énergies d'excitation réelles du matériau. Ainsi, le seuil K du lithium



est calculé 8 eV trop proche du seuil  $M_{2,3}$  du manganèse par rapport à l'expérience, dans une gamme d'énergie où les variations de la fonction diélectrique sont très importantes. S'il avait été calculé à la bonne énergie, l'influence du TC sur le seuil K du lithium aurait été moindre laissant peut-être apparaître des effets plus fins. Un calcul GW pourrait permettre de remédier à ce problème.<sup>52</sup> Par ailleurs, les effets de champs locaux très importants sur les transitions vers les niveaux  $d$  localisés des métaux de transition,<sup>1,2</sup> tendent à diminuer les variations de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie correspondante. La prise en compte de ces effets réduirait là aussi les variations démesurées induites par le TC. Ces deux points sont illustrés par la figure III.22 qui présente la comparaison du spectre expérimental de pertes faibles obtenu sur  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  avec le spectre calculé.



**Fig III.22** : Comparaison entre le spectre de pertes faibles obtenu expérimentalement sur  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (traits pleins) et le calcul de  $\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon_{RPA}(0, \omega)}\right)$  obtenu avec OPTIC (pointillés). On peut constater l'importance des effets de champs locaux et le mauvais calcul de l'énergie du seuil K du lithium par rapport au seuil  $M_{2,3}$  du manganèse.

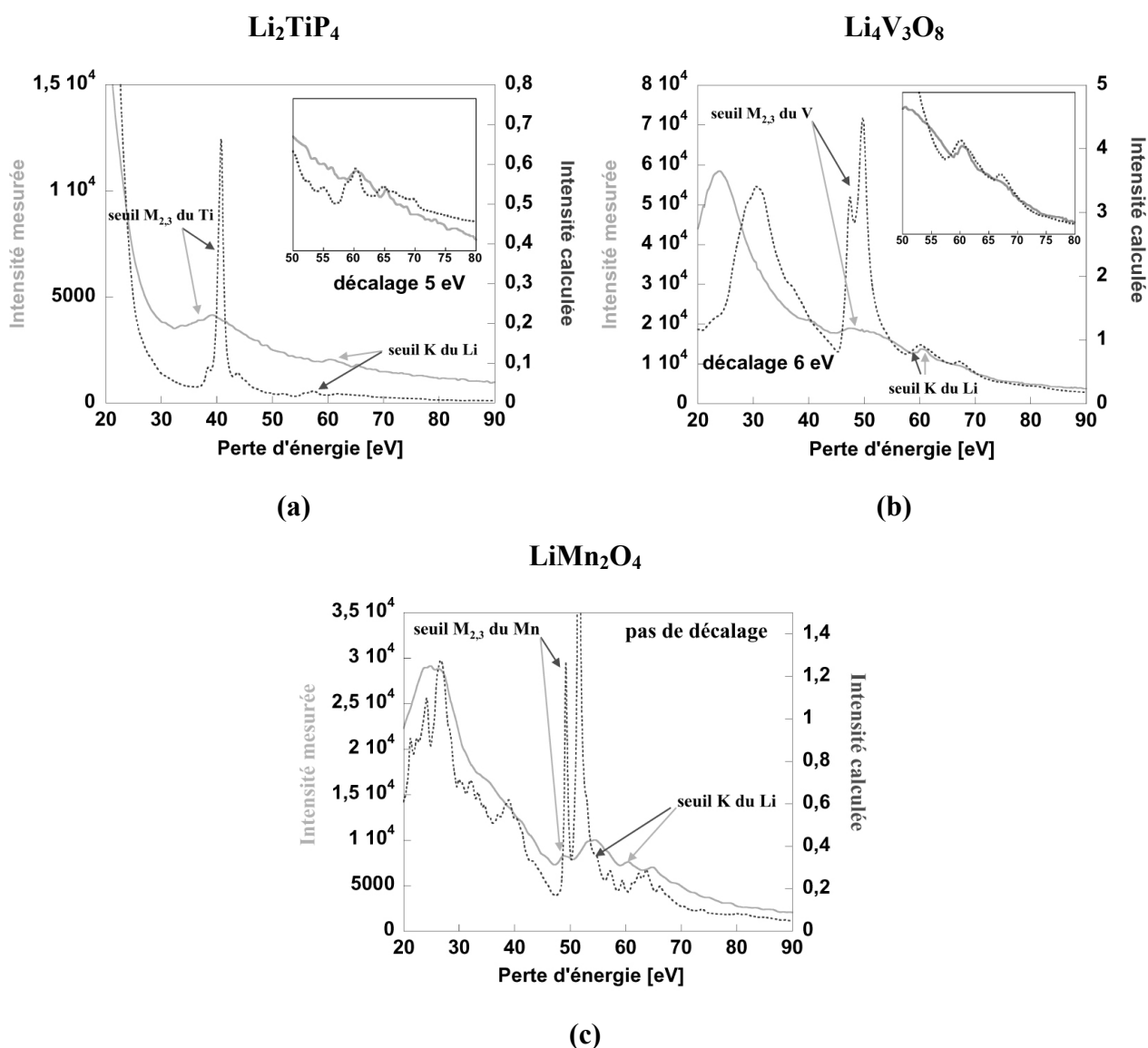
Après cette mise en évidence du phénomène, il nous a paru opportun d'étendre cette étude à d'autres composés pour batteries.

### III.3 Analyse des effets d'écrantage pour d'autres matériaux

Les métaux de transition utilisés dans la synthèse de matériaux pour batterie au lithium étant variés, nous avons étendu notre étude des effets d'écrantage au seuil K du lithium à d'autres matériaux contenant divers métaux de transition :  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$  et  $\text{LiFePO}_4$ . Le

dernier exemple sera simplement évoqué à la fin de ce paragraphe puisque son analyse n'a été qu'amorcée dans ce travail.

Les spectres de pertes faibles expérimentaux et calculés des deux premiers composés sont donnés dans la figure III.23. Nous y avons ajouté, pour comparaison, les résultats donnés précédemment pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Dans chaque cas, les seuils  $M_{2,3}$  du métal de transition et K du lithium sont indiqués par des flèches.



**Fig III.23 :** Comparaison entre les spectres de pertes faibles (trait plein) et les calculs OPTIC (pointillés) obtenus sur  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  (a),  $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$  (b) et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (c). Dans les deux premiers cas un agrandissement du seuil K du lithium est donné en encart (pour  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  les seuils K ont été superposés).

On retrouve, sur ces trois graphiques, les observations précédentes à savoir la mauvaise estimation des énergies de liaison par la DFT (les deux premiers spectres théoriques étant calés sur l'expérience avec des décalages respectifs de 5 et 6 eV) et l'importance des effets de champs locaux sur le seuil  $M_{2,3}$  des métaux de transition. Dans le premier cas,  $Li_2TiP_4$ , le seuil K du lithium mesuré est très difficilement distinguable.

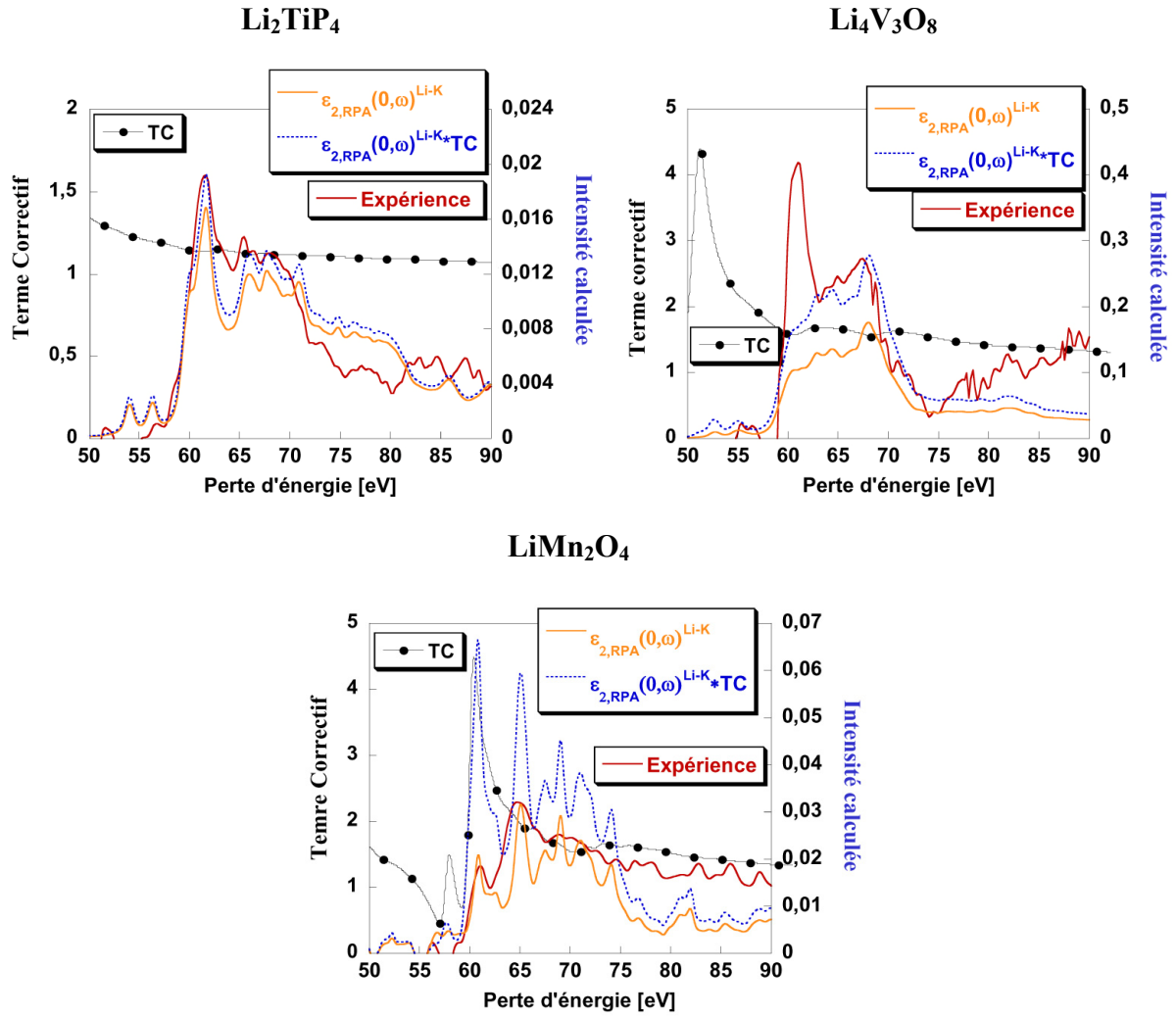
L'intérêt d'étudier des composés avec ces trois métaux de transition, est d'observer des seuils  $M_{2,3}$  de plus en plus proches du seuil K du lithium, accentuant ainsi leur effet sur ce dernier. Les énergies expérimentales et théoriques des seuils ainsi que les écarts expérimentaux et théoriques entre les seuils des métaux de transition et du lithium sont données dans le tableau III.1.

	Seuil $M_{2,3}$ de M [eV]		Ecart entre le seuil $M_{2,3}$ de M et le seuil K du Li [eV]	
	Exp	Th	Exp	Th
$Li_2TiP_4$	39	35	21	17
$Li_4V_3O_8$	47	41.6	13	13
$LiMn_2O_4$	49	49	11	5

**Tableau III.1** : Valeurs expérimentales (Exp) et théoriques (Th) des seuils  $M_{2,3}$  des métaux de transition (notés M) et écart entre celles-ci et l'énergie du seuil K du lithium dans les trois composés.

Les valeurs données ont été prises au premier pic de chaque seuil et sont purement indicatives pour certains seuils peu prononcés comme le seuil  $M_{2,3}$  du vanadium ou le seuil K du lithium dans  $Li_2TiP_4$ . L'évolution entre valeurs expérimentales et théoriques est grossièrement respectée : plus on considère des métaux de transition à la droite du tableau périodique, plus l'énergie du seuil  $M_{2,3}$  est proche du seuil K du lithium dans le composé considéré. La concordance des valeurs expérimentales et théoriques du seuil  $M_{2,3}$  du manganèse et de l'écart entre les seuils  $M_{2,3}$  du vanadium et K du lithium est très probablement fortuite.

L'influence du rapprochement des deux seuils en terme d'effets de polarisation sur le seuil K du lithium est illustrée par la figure III.24. Les seuils simulés, corrigés ou non, sont comparés aux seuils expérimentaux. L'évolution du terme correctif est en outre représentée sur ces graphes.

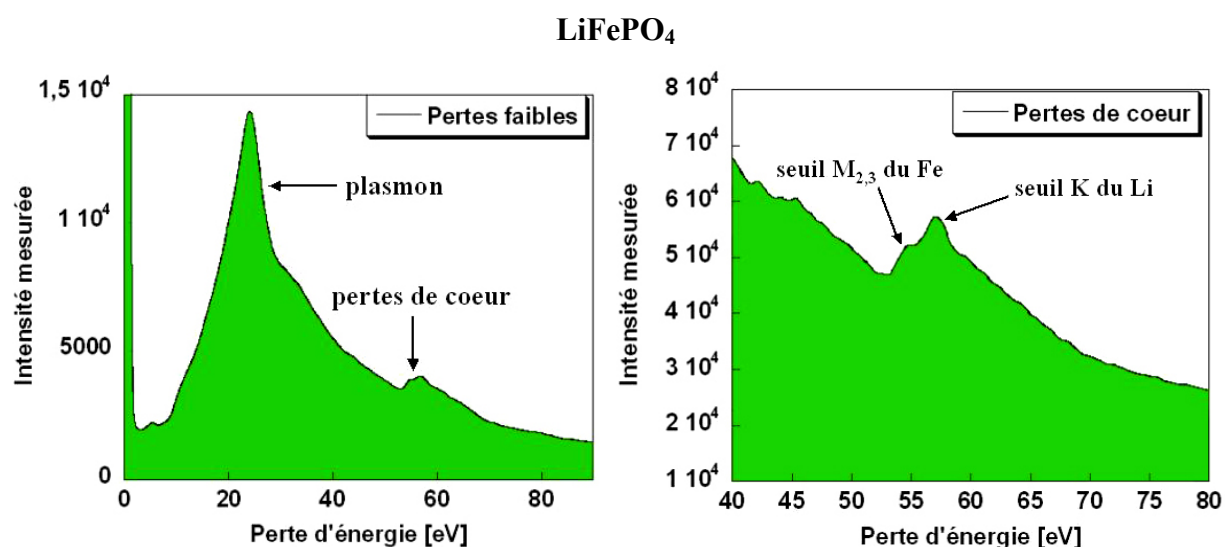


**Fig III.24 :** Comparaison entre les seuils K du lithium expérimentaux et simulés, corrigés au non des effets de polarisation, dans  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Pour chaque cas, l'évolution du terme correctif (TC) en fonction de l'énergie est donnée.

Ces trois graphes montrent bien l'évolution des corrections apportées à mesure que le seuil  $\text{M}_{2,3}$  se rapproche du seuil K du lithium. Dans les deux premiers cas, ces corrections ne se manifestent que sous la forme d'un facteur d'échelle presque constant. Les structures ELNES ne sont pratiquement pas modifiées. On peut constater que pour le cas de  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ , la simulation obtenue en calculant la réponse de particules indépendantes dans l'approximation RPA donne d'excellents résultats vis à vis de l'expérience alors que dans le cas du composé à base d'oxyde de vanadium, le premier pic très intense n'est pas reproduit. Il est possible que la simulation de ce seuil requière la prise en compte du trou de cœur, chose qui n'est pas faite dans ce calcul. Dans le dernier cas, comme nous l'avons vu précédemment, les modifications engendrées sont drastiques. Ces effets de polarisation (marqués par une oscillation prononcée du TC) sont donc des phénomènes très localisés en énergie et qui augmentent à mesure que

l'on se déplace sur la droite du tableau périodique. Nous nous attendons donc à ce qu'ils soient particulièrement importants dans des matériaux contenant du fer ou du cobalt (métaux extrêmement utilisés dans les matériaux pour batteries)<sup>53,54,55</sup> puisque les seuils  $M_{2,3}$  respectifs de ces deux éléments se situent aux alentours de 54 et 59 eV.

On peut vérifier expérimentalement la superposition des deux seuils du Fe et du Li sur les figures III.25 (a) et (b), donnant les spectres de pertes faibles et de pertes de cœur au seuil K du lithium pour  $LiFePO_4$ .

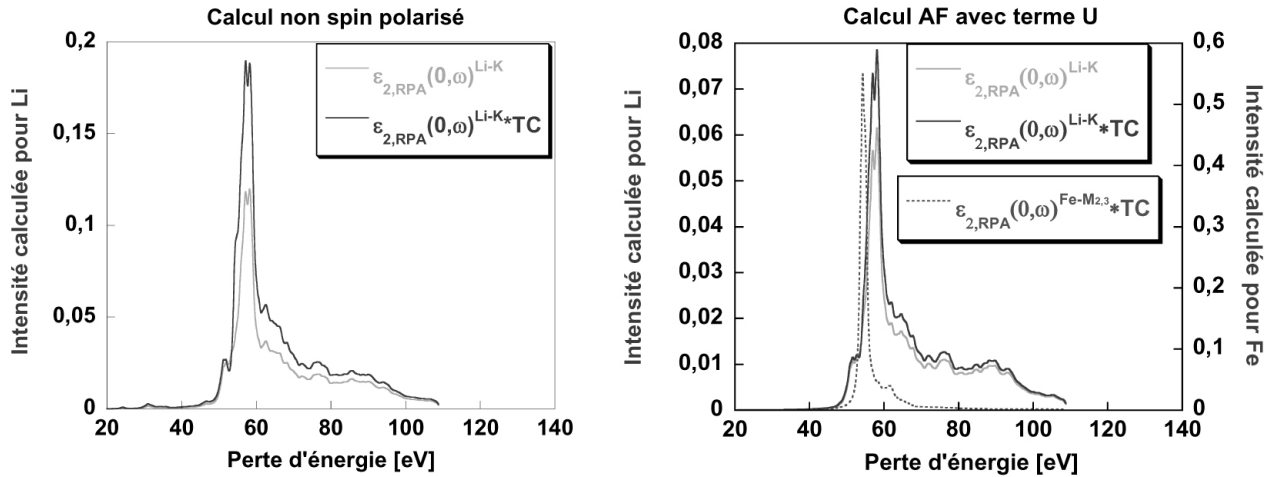


**Fig III.25** : Spectres de pertes faibles et de pertes de cœur enregistrés sur  $LiFePO_4$ .

On distingue très bien sur le spectre de pertes de cœur un double pic autour de 58 eV. Nous avons attribué le premier de ces deux pics, à 54,6 eV, au seuil  $M_{2,3}$  du Fe (cette valeur étant très proche des valeurs de référence pour ce seuil)<sup>56</sup>. Le second, à 57 eV, est attribué au seuil K du lithium, cette énergie de seuil est en accord avec celles trouvées pour d'autres composés dans lesquels le lithium est partiellement ionisé (Annexe V). Des calculs préliminaires (figure III.26) nous confortent dans cette interprétation puisqu'ils montrent qu'aussi bien le seuil  $M_{2,3}$  du fer que le seuil K du lithium sont formés d'un unique pic très fin, ce que l'on trouve expérimentalement. L'intensité du seuil K du lithium par rapport à ce qui est observé sur les spectres de la figure III.23 est frappante, ceci va dans le sens des calculs effectués qui montrent une exaltation de ce seuil par les effets de polarisation.

L'étude des spectres de la figure III.25 n'est cependant pas achevée. Les calculs nécessaires à leur analyse sont plus complexes que ceux réalisés pour les autres composés puisqu'ils nécessitent la prise en compte d'un terme de Hubbard (calcul GGA+U avec  $U = 4,3$

eV),<sup>57</sup> du couplage anti-ferromagnétique entre les atomes de Fe<sup>57,58</sup> et des effets de champs locaux sur cet atome si l'on veut reproduire correctement les intensités relatives des deux signatures. La figure III.26 donne les premiers calculs réalisés sur ce composé en tenant compte ou non de la polarisation de spin et du terme de Hubbard. Ils mettent clairement en évidence les effets de polarisation au seuil K du lithium, effets qui diffèrent suivant les hypothèses de calcul, montrant l'importance de traiter correctement le problème.



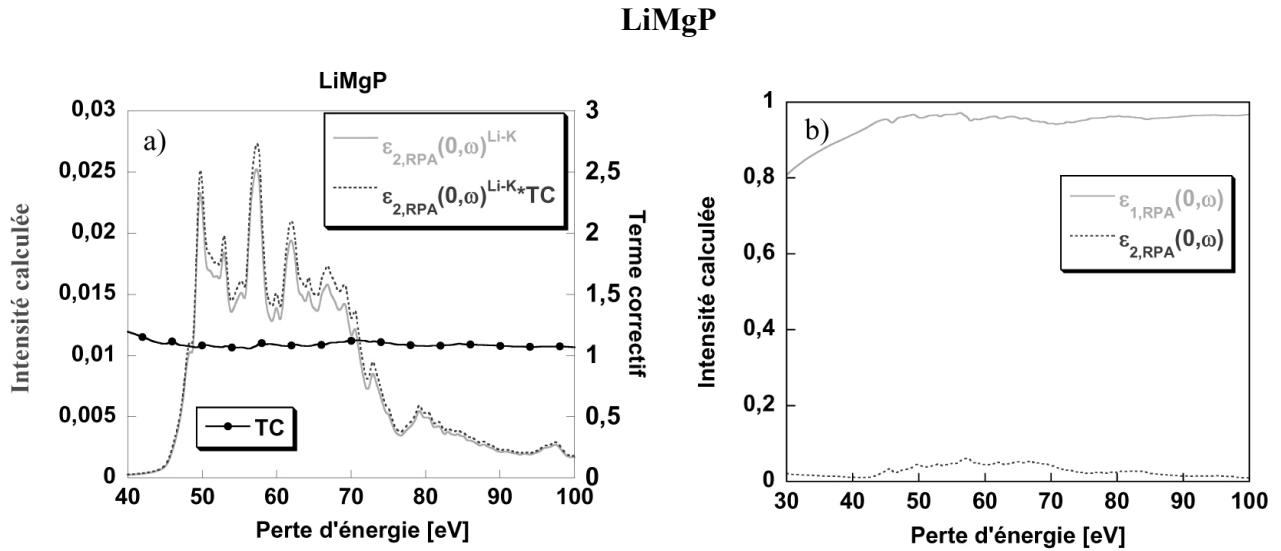
**Fig III.26 :** Effets de polarisations dus au seuil  $M_{2,3}$  du Fe sur le seuil K du Li dans  $LiFePO_4$ . La figure de gauche donne les résultats obtenus avec un calcul simple et celle de droite ceux obtenus en tenant compte de la polarisation anti-ferromagnétique des spins du Fe et de la répulsion intra-site des électrons d du Fe (terme de Hubbard U). Le seuil du Fe est aussi représenté dans le second cas.

On constate dans les deux cas de figure que les effets calculés au seuil K du lithium sont loin d'être négligeables : on retrouve une augmentation significative de l'intensité en début de seuil. On peut cependant remarquer que ces effets sont moins importants dans le cas du calcul GGA+U que dans celui du calcul non spin polarisé. En effet, ce dernier donne un composé métallique avec le niveau de Fermi placé au milieu des bandes  $d$  du Fe : la polarisation du Fe est donc intense tout comme les effets qu'ils induisent. Dans le premier cas, l'introduction d'un terme de Hubbard donne le bon comportement isolant du matériau et les niveaux les niveaux  $t_{2g}$  du Fe sont totalement occupés. La réponse du Fe est alors moindre, il en est de même pour les effets répercutés sur le seuil K du lithium.

Enfin, on remarque que l'intensité du seuil du Fe calculée dans le second cas est dix fois supérieure à celle du lithium : on retrouve ici la nécessité de tenir compte des effets de champs locaux pour obtenir des intensités relatives raisonnables entre ces deux seuils.

Nous clôturons cette partie par un dernier exemple : le composé  $LiMgP$ . L'intérêt réside ici dans le fait que le seuil  $L_{2,3}$  du magnésium, situé autour de 51.4 eV,<sup>56</sup> peut là aussi

perturber le seuil K du lithium (ces deux seuils sont même superposés dans le calcul). Cependant, comme le montre la figure III.27, le seuil du Mg est trop évasé pour induire des effets notables au seuil K du lithium. Il apparaît donc clairement que les effets de polarisation induits au seuil K du lithium ne seront réellement sensibles que dans un nombre limité de cas parmi lesquels  $\text{LiFePO}_4$  semble être un bon exemple.



**Fig III.27 :** (a) Comparaison entre les seuils K du lithium corrigés et non corrigés des effets de polarisation dus au seuil  $L_{2,3}$  du Mg dans LiMgP. Le terme correctif (TC) est représenté en noir avec des cercles. (b) Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique obtenue pour ce matériau.

## Conclusion

Ce troisième chapitre nous a permis d'aborder en détail la simulation du seuil K du lithium dans divers composés, que ce soit des composés modèles tels que Li, LiF ou  $\text{Li}_2\text{O}$  ou des composés pour électrodes de batteries au lithium comme  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$  et  $\text{LiFePO}_4$ . Nous avons discuté les difficultés liées à la nature délocalisée des niveaux 1s du lithium dans le calcul du facteur de structure dynamique de particules indépendantes tel qu'il est calculé dans WIEN2k. Moyennant le retrait d'un terme monopolaire dans ce calcul et la prise en compte de l'effet du trou de cœur pour des isolants tels que  $\text{Li}_2\text{O}$ , nous avons montré que cette approche donnait de bons résultats vis à vis des spectres expérimentaux obtenus. De plus, il a été démontré en étudiant le seuil K du lithium dans trois composés très différents, que les effets de champs locaux à ce seuil peuvent raisonnablement être négligés dans la simulation. Ceci n'est pas vrai pour les transitions  $2s \rightarrow p$  de l'oxygène dans  $\text{Li}_2\text{O}$  par

exemple. L'importance de ce type d'effet a pu être rationalisée en terme de localisation des fonctions d'ondes des états initial et final relatifs à la transition considérée. Enfin, nous avons montré que dans certains composés contenant des métaux de transition, ce qui est le cas de beaucoup d'électrodes pour batteries au lithium, la présence du seuil  $M_{2,3}$  du dit métal juste avant le seuil K du lithium pouvait induire sur ce dernier d'importants effets d'écrantage nécessitant, pour être pris en compte, d'aller au-delà de l'approximation des particules indépendantes dans le calcul du facteur de structure dynamique.

Dans le prochain chapitre, nous mettons à profit les diverses conclusions tirées de celui-ci pour étudier plus en détail une famille de composés : les phases  $Li_xTiP_4$



## ***Tableau récapitulatif des différents paramètres utilisés pour les calculs***

### **Calcul de la densité électronique**

	<u>WIEN2k</u>			<u>ABINIT</u>	
	RK <sub>MAX</sub>	Grille de points $\vec{k}$	R <sub>MT</sub> (Li) [bohr]	Grille de points $\vec{k}$	E <sub>cut</sub> [Ha]
Li	7,0	17×17×17	2,85	17×17×17	54
Li <sub>2</sub> O normal	7,0	12×12×12	1,70	12×12×12	54
super-maille	6,5	6×6×6			
LiF	7,0	13×13×13	1,91	13×13×13	54
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,5	10×10×10	1,70		
Li <sub>2</sub> TiP <sub>4</sub>	7,0	7×7×7	2,44		
Li <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	7,0	5×2×7	1,88		
LiFePO <sub>4</sub>	7,5	3×6×8	2,01		
LiMgP	7,5	9×9×9	2,45		

### **Calcul de $S^0(\vec{q}, \omega)$ et de la fonction diélectrique**

	<u>TELNES</u>	<u>OPTIC</u>	<u>DP</u>			
	Grille de points $\vec{k}$	Grille de points $\vec{k}$	Nombre de points $\vec{k}$ (décalés)	Nombre d'ondes planes	Nombre de bandes	Taille du tenseur diélectrique
Li	6×6×6	27×27×27	1000	249	50	55×55
Li <sub>2</sub> O normal	6×6×6	10×10×10	256	363	120	59×59
super-maille	5×5×5					
LiF		12×12×12	864	363	59	65×65
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		11×11×11				
Li <sub>2</sub> TiP <sub>4</sub>		13×13×13				
Li <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		13×7×20				
LiFePO <sub>4</sub>		8×13×17				
LiMgP		13×13×13				

## Bibliographie

- <sup>1</sup> E. E. Krasovskii and W. Schattke, Phys. Rev. B **60**, R16251 (1999).
- <sup>2</sup> N. Vast, L. Reining, V. Olevano, et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 037601 (2002).
- <sup>3</sup> M. Nelhiebel, P.-H. Louf, P. Schattschneider, et al., Phys. Rev. B **59**, 12807 (1999).
- <sup>4</sup> A. T. Paxton, M. v. Schilfgaard, M. MacKenzie, et al., J. Phys: Condens. Matter **12**, 729 (2000).
- <sup>5</sup> N. Jiang and J. C. H. Spence, Phys. Rev. B **69**, 115112(1) (2004).
- <sup>6</sup> J. P. Stott, S. L. Hulbert, F. C. Brown, et al., Phys. Rev. B **30**, 2163 (1984).
- <sup>7</sup> C. Hébert, J. Luitz, and P. Schattschneider, Micron **34**, 219 (2003).
- <sup>8</sup> C. Hébert-Souche, P.-H. Louf, P. Blaha, et al., Ultramicroscopy **83**, 9 (2000).
- <sup>9</sup> C. Hébert, Micron à publier (2006).
- <sup>10</sup> P. L. Potapov, K. Jorissen, D. Schryvers, et al., Phys. Rev. B **70**, 045106(1) (2004).
- <sup>11</sup> E. Tamura, J. v. Ek, M. Fröba, et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 4899 (1995).
- <sup>12</sup> A. K. See and L. E. Klebanoff, Phys. Rev. Lett. **74**, 1454 (1995).
- <sup>13</sup> D. D. Sarma and P. Mahadevan, Phys. Rev. Lett. **81**, 1658 (1998).
- <sup>14</sup> J. Luitz, M. Maier, C. Hébert, et al., Eur. Phys. J. B **21**, 363 (2001).
- <sup>15</sup> G. Duscher, R. Buczko, S. J. Pennycook, et al., Ultramicroscopy **86**, 355 (2001).
- <sup>16</sup> T. Mizoguchi, I. Tanaka, M. Yoshiya, et al., Phys. Rev. B **61**, 2180 (2000).
- <sup>17</sup> K. v. Benthem, C. Elsässer, and M. Rühle, Ultramicroscopy **96**, 509 (2003).
- <sup>18</sup> C. Elsässer and S. Köstlmeier, Ultramicroscopy **86**, 325 (2001).
- <sup>19</sup> D. R. Hamann and D. A. Muller, Phys. Rev. Lett. **89**, 126404(1) (2002).
- <sup>20</sup> P. Moreau, F. Boucher, G. Goglio, et al., Phys. Rev. B **73**, 195111 (2006).
- <sup>21</sup> B. Arnaud and M. Alouani, Phys. Rev. B **63**, 085208 (2001).
- <sup>22</sup> S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **34**, 155 (1975).
- <sup>23</sup> A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 046402 (2003).
- <sup>24</sup> L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **52**, 8541 (1995).
- <sup>25</sup> V. Olevano, L. Reining, and F. Sottile,  
<http://theory.lsi.polytechnique.fr/codes/dp/dp.html> (1998).
- <sup>26</sup> G. Onida, L. Reining, and A. Rubio Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).
- <sup>27</sup> F. Aryasetiawan, G. Gunnarsson, M. Knupfer, et al., Phys. Rev. B **50**, 7311 (1994).
- <sup>28</sup> R. Brydson, J. Bruley, and J. M. Thomas, Chem. Phys. Lett. **149**, 343 (1988).

29 S. Waidmann, M. Knupfer, B. Arnold, et al., Phys. Rev. B **61**, 10149 (2000).

30 S. R. Nagel and T. A. Witten Jr, Phys. Rev. B **11**, 1623 (1975).

31 J. J. Michiels, L. Hedin, and J. E. Inglesfield, Phys. Rev. B **50**, 11386 (1994).

32 E. L. Shirley, Phys. Rev. Lett. **80**, 794 (1998).

33 M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **81**, 2312 (1998).

34 J. A. Soininen and E. L. Shirley, Phys. Rev. B **61**, 16423 (2000).

35 G. Singh and T. E. Gallon, Solid State Commun. **51**, 281 (1984).

36 G. Roy, G. Singh, and T. E. Gallon, Surf. Sci. **152,153**, 1042 (1985).

37 L. S. Cote Araiza and B. D. Powell, Surface Sciences **51**, 504 (1975).

38 Y. Tadami, K. Saiki, and A. Koma, Solid State Commun. **70**, 261 (1989).

39 T. E. Gallon, Surf. Sci. **206**, 365 (1988).

40 F. Golek and W. J. Sobolewski, Solid State Communications **110**, 143 (1999).

41 R. E. Dietz, M. Campagna, and C. J. N., Phys. Rev B **17**, 3790 (1978).

42 K. Sturm, Adv. Phys. **31**, 1 (1982).

43 J. R. Fields, P. C. Gibbons, and S. E. Schnatterly, Phys. Rev. Lett. **38**, 430 (1977).

44 P. C. Gibbons, S. E. Schnatterly, J. J. Ritsko, et al., Phys. Rev B **13**, 2451 (1976).

45 M. Kielwein, K. Saiki, G. Roth, et al., Phys. Rev B **51**, 10320 (1995).

46 J. P. Walter and M. H. Cohen, Phys. Rev. B **5**, 3101 (1972).

47 K. Sturm, Z. Naturforsch **48a**, 233 (1993).

48 P. Schattschneider, Ultramicroscopy **28**, 1 (1989).

49 D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquid* (W. A. Benjamin, New York, 1966).

50 J. T. Titantah, K. Jorissen, and D. Lamoen, Phys. Rev. B **69**, 125406 1 (2004).

51 M. Willinger, N. Pinna, D. S. Su, et al., Phys. Rev. B **69**, 155114 1 (2004).

52 L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).

53 R. Dominko, J. M. Goupil, M. Bele, et al., J. Electrochem. Soc. **152**, A858 (2005).

54 J. Graetz, A. Hightower, C. C. Ahn, et al., J. Phys. Chem. B **106**, 1286 (2002).

55 J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, et al., J. Phys. Chem. B **107**, 2887 (2003).

56 C. C. Ahn and O. L. Krivanek, *EELS ATLAS* (Gatan Inc, Warrendale, 1983).

57 F. Zhou, K. Kang, T. Maxisch, et al., Solid State Comm. **132**, 181 (2004).

58 P. Tang and N. A. W. Holzwarth, Phys. Rev. B **68**, 165107 1 (2003).



## **Chapitre IV :**

### **Application aux composés $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ et détermination des sites d'insertion du lithium**



## **Chapitre IV : Application aux composés $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ et détermination des sites d'insertion du lithium**

Ce quatrième chapitre est dédié à l'étude des composés de formulation  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ , matériaux dont les propriétés électrochimiques intéressantes permettent d'envisager une utilisation comme électrodes négatives pour batteries Li-ion. Leur comportement à basses teneurs en lithium demeure cependant mal compris et la détermination des sites d'insertion du lithium par EELS en fonction de la composition de l'électrode peut, en ce sens, apporter des informations pertinentes.

Pour interpréter les structures ELNES expérimentales obtenues pour diverses teneurs  $x$  en lithium ( $x = 2 ; 4,34 ; 5,5$ ), nous exploitons les résultats exposés au chapitre précédent. Toutes ces compositions correspondent à des phases ayant un comportement métallique dans le sens où elles ne présentent pas de bande interdite au niveau de Fermi. Dans ces conditions, on peut admettre que les électrons de valence ont les degrés de liberté nécessaires pour écranter le trou de cœur<sup>1</sup> de telle sorte que les simulations ont été réalisées sans tenir compte de cet effet. Par ailleurs, comme nous l'avons montré au paragraphe III du troisième chapitre, le seuil  $M_{2,3}$  du titane se trouve bien trop en amont du seuil K du lithium pour induire des effets de polarisation. De même, les effets de champs locaux, importants au seuil  $M_{2,3}$  du titane, peuvent être négligés dans la simulation du seuil K du lithium. Les simulations ont donc été réalisées en calculant le facteur de structure dynamique pour des particules indépendantes sans correction d'écrantage, tel qu'il est implémenté dans le code TELNES de WIEN2k.

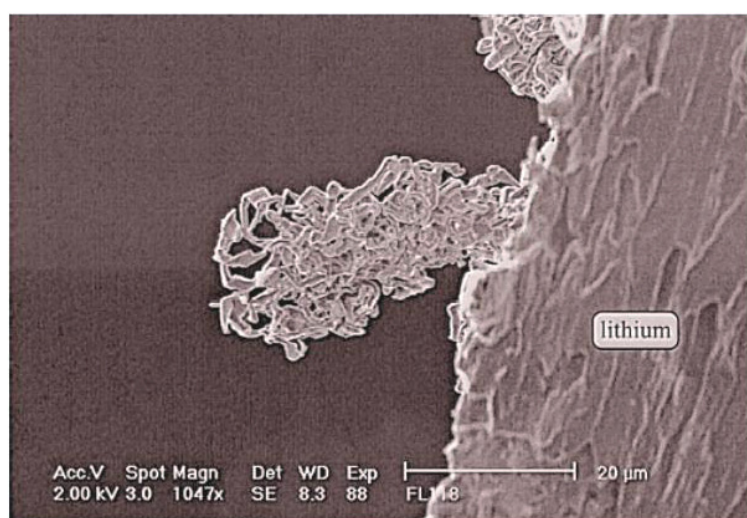
Les simulations et analyses des structures ELNES ont été réalisées pour les faibles compositions en lithium, les conclusions ainsi obtenues ont ensuite été étendues aux compositions  $x = 9$  et  $x = 11$  dont les spectres expérimentaux ont également été enregistrés.

### ***I Présentation des composés $\text{Li}_x\text{TiP}_4$***

#### ***I.1 Pourquoi ces composés ?***

Il existe actuellement de nombreux matériaux pour l'élaboration d'électrodes négatives pour batteries au lithium (voir la figure II.17). Parmi ceux-ci, les pnictures de métaux de transition, de formulation  $\text{Li}_x\text{MPn}_4$  ( $M/\text{Pn} = \text{Ti}/\text{P}, \text{V}/\text{P}, \text{V}/\text{As}$ ), ont récemment été proposés comme des électrodes négatives très prometteuses pour les batteries lithium-ion.<sup>2</sup> Ils relèvent en effet le double challenge d'apporter une solution aux problèmes des dendrites

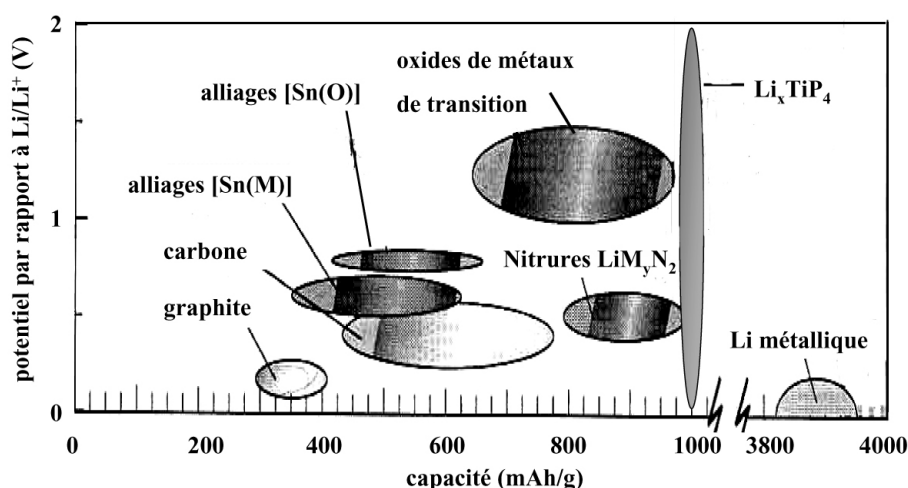
(voir figure IV.1) liées aux anodes en lithium<sup>3,4</sup> et d'avoir une capacité spécifique théorique extrêmement satisfaisante de 971 mAh/g (pour une définition de cette grandeur, nous renvoyons le lecteur au chapitre II). Des éléments de comparaison sont donnés dans la figure IV.2 en terme de capacité massique et potentiel de fonctionnement pour les matériaux d'électrodes négatives classiquement étudiés.<sup>5</sup> Le cas des anodes  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  a été ajouté à la figure originale.



**Fig IV.1** : Image d'un section transverse d'anode de lithium obtenue au microscope électronique à balayage après une charge.<sup>3</sup> Dans certains cas, ce type de dendrite de lithium peut mener au court-circuit de la batterie voire à son explosion.

La grande capacité des phases  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  s'explique notamment par le fait que le matériau d'électrode  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  (matériau de départ) peut perdre et réinsérer de façon réversible un grand nombre d'atomes de lithium par unité formulaire, typiquement neuf, et ceci sans variation significative de volume ( $\Delta V/V \leq 4\%$  par maille pour ce type de composé<sup>6</sup>). Cette faible variation des paramètres de maille associée à la conservation de la structure initiale du composé au cours des cycles démontre la grande stabilité de ce matériau vis-à-vis de l'insertion ou désinsertion du lithium.<sup>7</sup>

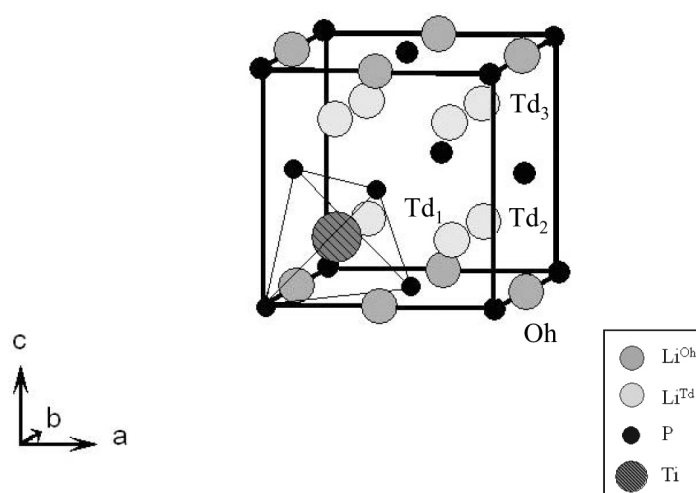




**Fig IV.2 :** Potentiel en fonction de la capacité pour des matériaux d'électrode négative.<sup>5</sup>

## I.2 Description structurale et propriétés électrochimiques

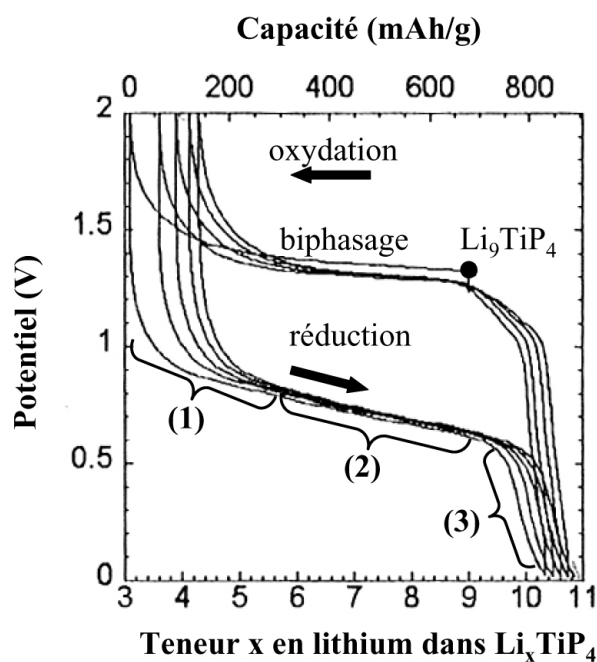
L'obtention des différentes phases  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  à partir du composé stable  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  a été décrite au deuxième chapitre de cette thèse. Ce type de composé est formé d'un réseau cubique à faces centrées d'atomes de phosphore<sup>8</sup> au sein duquel le métal de transition est statistiquement distribué sur les huit sites tétraédriques. Selon la position du métal de transition, ces structures peuvent être décrites dans les groupes d'espace  $Fm\bar{3}m$  ou  $F\bar{4}3m$ . Ces mêmes structures ont été observées pour des composés voisins tels que  $\text{Li}_7\text{NbP}_4$ ,  $\text{Li}_{4,54}\text{V}_{1,22}\text{As}_4$  et  $\text{LiNbAs}_2$ .<sup>9</sup> Un schéma de la maille conventionnelle pour la composition  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  est donné en figure IV.3.



**Fig IV.3 :** Maille conventionnelle du composé  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ . Les atomes de lithium insérés en sites tétraédriques et octaédriques sont différenciés par deux niveaux de gris. L'atome de titane est représenté dans son site tétraédrique. Les quatre positions  $\text{Td}_1$ ,  $\text{Td}_2$ ,  $\text{Td}_3$  et  $\text{Oh}$  que nous retrouverons plus tard dans le texte ont été spécifiées

Le paramètre de maille cubique obtenu par diffraction des rayons X sur le composé  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  est  $6.01(1) \text{ \AA}$ .<sup>10</sup> Des calculs d'optimisation de géométrie réalisés pour divers compositions et publiés par Bichat *et al.*,<sup>8</sup> suggèrent une faible variation de ce dernier lors de la désinsertion du lithium, la variation relative calculée entre les composés  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_3\text{TiP}_4$  étant de l'ordre de 3 %. Des vérifications expérimentales n'ont cependant pu être réalisées sur ce point puisque le composé présente alternativement un processus d'amorphisation/recristallisation lors du cycle oxydation/réduction : l'ordre à longue portée est détruit lors de la désinsertion du lithium, sans cependant complètement détruire l'arrangement global de la structure hôte  $\text{TiP}_4$ .

Sans entrer dans le détail des propriétés électrochimiques de ces matériaux (nous laissons le lecteur se reporter aux différents articles cités), il est nécessaire cependant d'en donner un aperçu pour comprendre la problématique posée. La figure IV.4 représente le comportement électrochimique du matériau, le potentiel de l'électrode est reporté par rapport au couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$  en fonction de la composition en lithium (ce type de courbe a été brièvement présenté au chapitre II).

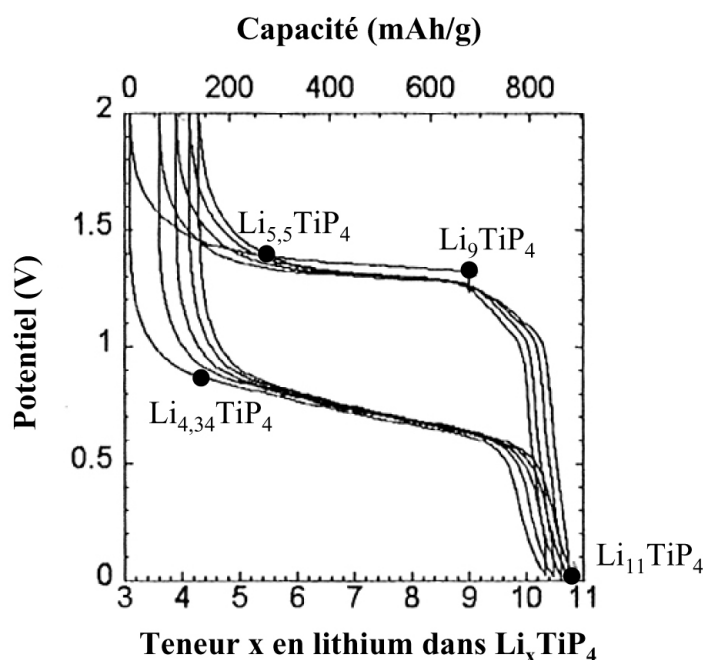


**Fig IV.4 :** Courbe donnant le potentiel par rapport au couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$  des composés  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  en fonction de leur teneur en lithium.<sup>8</sup> Le produit de départ  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  est indiqué par un cercle noir.

Les deux compositions limites correspondant au premier cycle sont  $\text{Li}_3\text{TiP}_4$  (en oxydation) et  $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$  (en réduction). En réalité, il est possible d'obtenir un échantillon plus oxydé puisqu'une composition  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  a pu être obtenue à partir d'un composé  $\text{Li}_7\text{TiP}_4$ .<sup>2</sup> On constate qu'au cours du cyclage, la capacité diminue : c'est un problème majeur quant à l'utilisation de cette électrode dans une batterie.

Plusieurs comportements peuvent être déduits d'une telle courbe : le plateau constaté en oxydation est la conséquence d'un biphasage entre une phase hautement lithiée ( $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ ) et une phase amorphe basement lithiée ( $\text{Li}_3\text{TiP}_4$  ou  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ ).<sup>8</sup> Lors de la réinsertion du lithium depuis  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ , trois processus différents ont été identifiés<sup>2,8</sup> (libellés (1), (2) et (3) sur la figure IV.4). Les deux premiers ont été associés à des procédés monophasés mais n'ont pu être clairement caractérisés. Le dernier correspond de nouveau à un procédé biphasé permettant de retrouver la phase cristallisée hautement lithiée.

C'est notamment dans le but de mieux comprendre les phénomènes inhérents aux deux premiers processus en réduction que nous cherchons à déterminer les sites d'insertion du lithium dans cette structure. Pour cela, le seuil K du lithium a été enregistré pour différents points de mesure au cours du premier cycle (ces points sont indiqués sur la figure IV.5). La composition  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  n'est pas reportée sur cette courbe, mais elle a cependant pu être isolée, nous permettant également de réaliser des mesures sur ce composé.



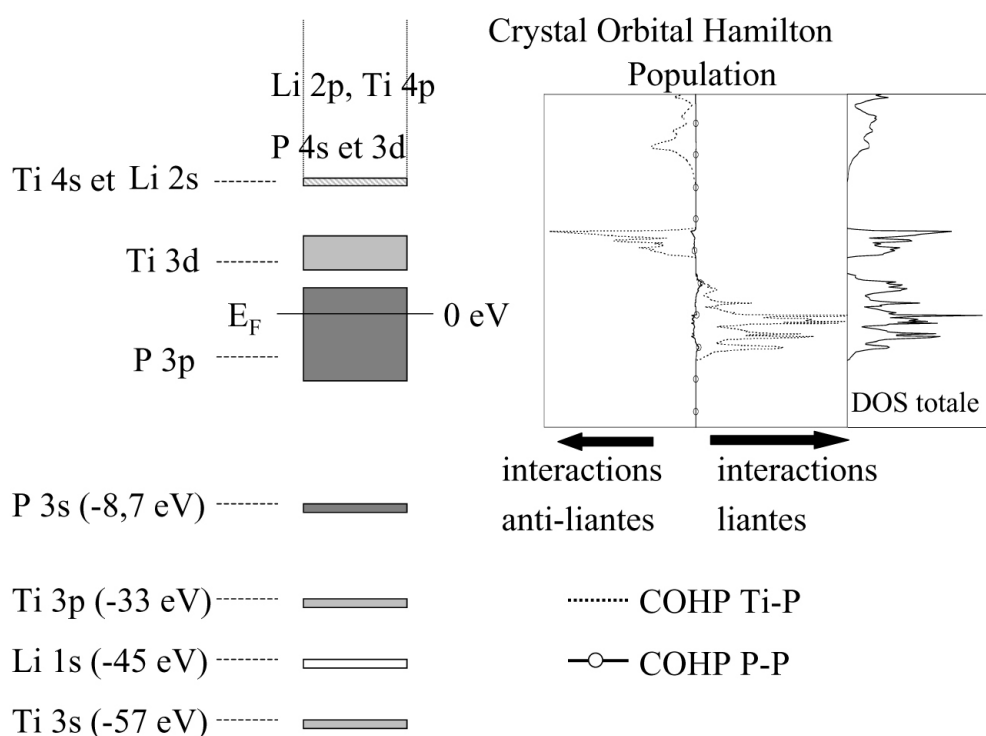
**Fig IV.5 :** Même courbe que la figure IV.4 sur laquelle sont reportées les compositions isolées pour nos mesures (cercles pleins). Seule la composition  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  n'est pas indiquée sur la figure.

Avant de présenter nos résultats, il est important de donner un aperçu de la structure électronique de ces composés.

### ***1.3 Structure électronique des phases $\text{Li}_x\text{TiP}_4$***

Les phases  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ , tout comme celles de type  $\text{Li}_x\text{VPn}_4$  ( $\text{Pn} = \text{P}$  ou  $\text{As}$ ),<sup>6</sup> sont formées de réseaux de tétraèdres  $(\text{TiP}_4)^{x-}$  stables en faible interaction.<sup>8</sup> Dans le but de fixer les idées

sur leur structure électronique en terme de liaison chimique, nous en donnons une représentation schématique en figure IV.6, représentation appuyée par un diagramme de COHP<sup>11</sup> (Crystal Orbital Hamilton Population) de la bande de valence. Ce type diagramme est particulièrement intéressant dans l'analyse des différents types d'interactions entre les atomes constitutifs du solide.



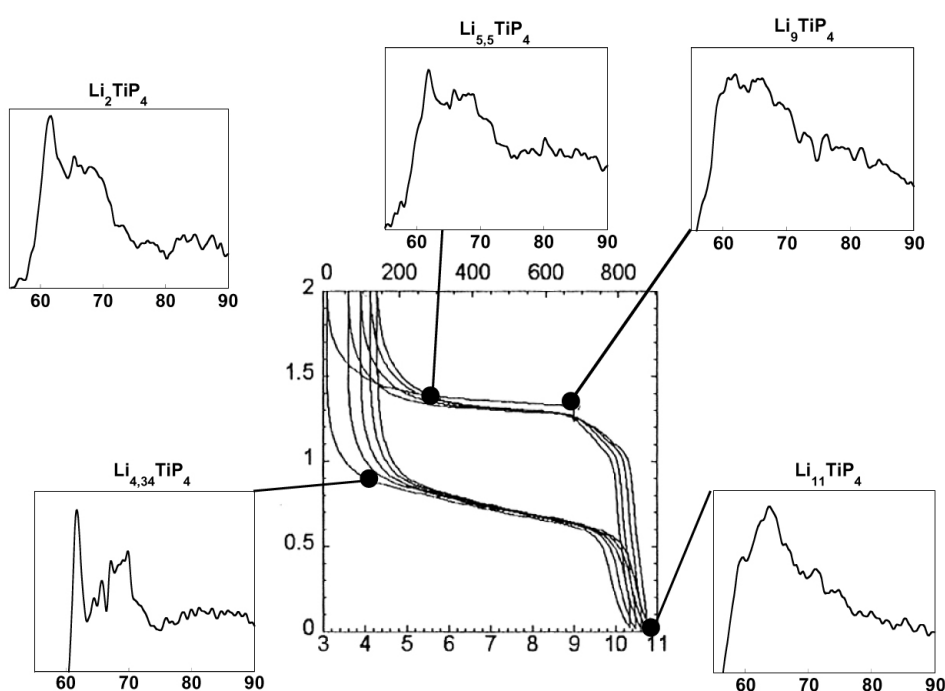
**Fig IV.6 :** Schéma de la structure électronique des composés  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  pour  $x = 2$ . Les énergies données sont celles obtenues par calcul DFT K-S : elles sont surestimées par rapport aux valeurs réelles (voir le paragraphe II.2.3 du chapitre I). A droite, est donné le schéma de COHP relatif à la bande de valence et aux premiers états de la bande de conduction.<sup>8</sup>

La structure donnée en figure IV.6 correspond à une formulation  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ . Pour la composition  $\text{Li}_8\text{TiP}_4$ , le niveau de Fermi se trouve au sommet de la bande formée par les états  $p$  du phosphore. L'analyse des COHP montre clairement que les interactions entre atomes de phosphore sont principalement de type non-liantes, c'est l'atome de titane qui stabilise les tétraèdres  $\text{TiP}_4$  via des interactions liantes avec les atomes de phosphore dans la bande de valence (bande  $p$  du phosphore). Au-delà de cette bande, les interactions titane-phosphore sont clairement de type anti-liantes. Le remplissage et dépeuplement de niveaux liants ou anti-liants au cours du cyclage de la batterie permet d'expliquer les modifications structurales constatées en fonction de la composition en lithium. Ce point a été discuté en détail par Bichat *et al.*<sup>8</sup>

Après cette présentation des composés étudiés, nous présentons dans une deuxième partie, les résultats obtenus grâce à l'étude du seuil K du lithium.

## II Etude au seuil K du lithium

Nous nous sommes focalisés pour cette étude sur le premier cycle électrochimique : la figure IV.7 donne les différents spectres que nous avons obtenus au seuil K du lithium pour les compositions mentionnées précédemment. Chaque spectre est lié à l'étape du cycle à laquelle le composé correspondant a été isolé. Nos mesures se composent de trois spectres en oxydation, pour les compositions  $x = 2$  ; 5,5 et 9 et de deux en réduction ( $x = 4,34$  et 11).

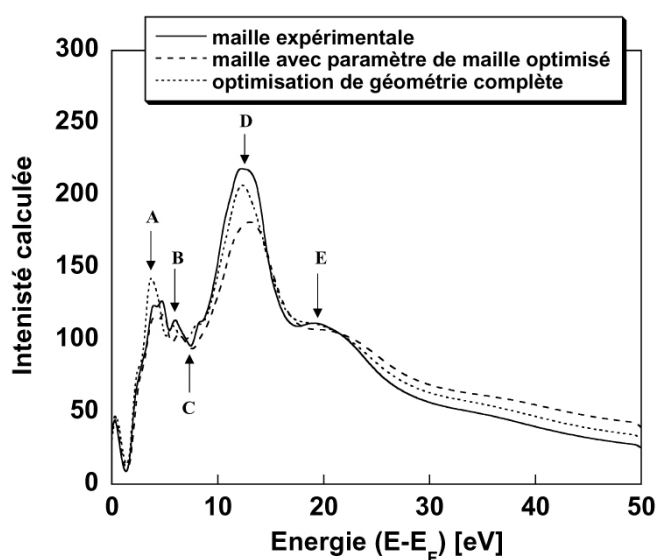


**Fig IV.7** : Seuils K du lithium obtenus pour différentes teneurs  $x$  en lithium dans  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ . Bien que n'apparaissant pas dans le cycle électrochimique, nous avons ajouté le spectre expérimental obtenu sur la composition  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ .

Il est très clair d'après cette figure que l'allure du seuil du K du lithium change en fonction de la composition, des phénomènes mis en jeu au cours de l'oxydation ou de la réduction et en fonction peut être d'autres facteurs qu'il reste à déterminer. Ils ont une allure piquée pour les faibles compositions et beaucoup plus arrondie pour les fortes compositions. C'est précisément pour comprendre à quoi correspondent les différentes signatures que nous avons recours à leurs simulations et aux calculs de structures électroniques dans ces matériaux.

## II.1 Hypothèses et paramètres de calcul

Les données cristallographiques sur les phases  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  se réduisant à la seule description du composé  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ , les simulations obtenues sur les composés faiblement lithiés ont été réalisées avec des structures hypothétiques. Nous les avons prises identiques à celle de  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ . En effet, la reconstruction de la structure cubique en fin de réduction laisse à penser que l'amorphisation constatée en oxydation résulte plus d'un léger désordre que d'un total bouleversement de la structure. De plus, comme nous l'avons dit précédemment, les variations des paramètres de maille obtenues par optimisation de géométrie sont très faibles. Dans ces conditions, tous les calculs ont été réalisés en considérant une maille cubique de côté  $a = 6 \text{ \AA}$ . Du point de vue de la comparaison à l'expérience, un calcul réalisé avec un paramètre de maille  $a = 6 \text{ \AA}$ , avec le paramètre optimisé de la référence 8 ( $a = 5,88 \text{ \AA}$ ) ou bien avec une maille obtenue par optimisation complète de géométrie portant sur le paramètre de maille et les coordonnées internes des atomes dont les coordonnées ne sont pas imposées par le groupe d'espace (les résultats de cette optimisation sont reportés en annexe IV), donnent des résultats peu différents comme on peut le constater sur la figure IV.8. Cette figure donne les différentes simulations obtenues pour le seuil K d'un lithium en site tétraédrique dans  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  pour chacun des trois cas mentionnés précédemment.

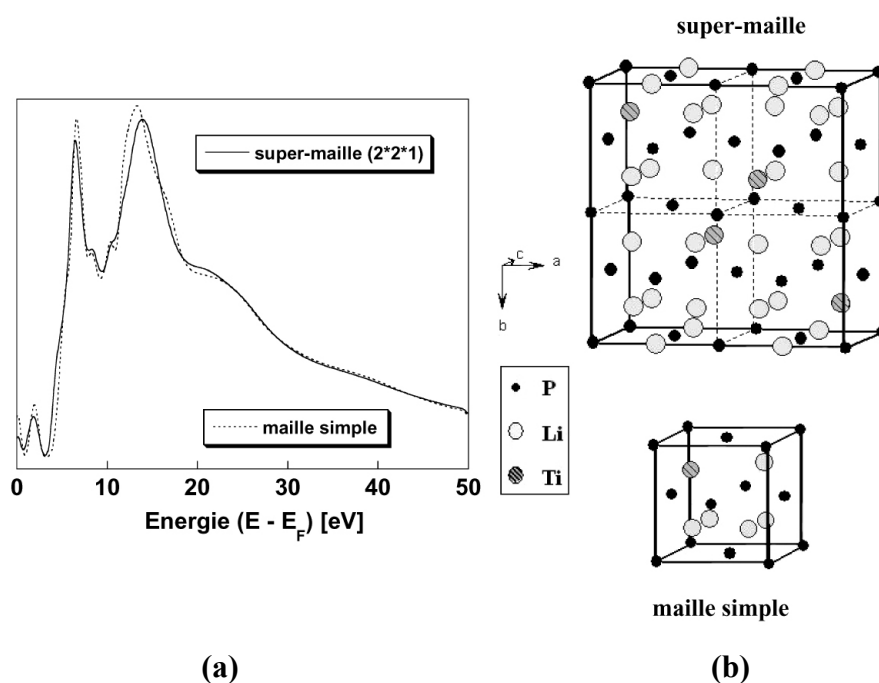


**Fig IV.8 :** *Seuils K calculés pour un lithium en site tétraédrique dans la structure  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ . Trois structures différentes ont été testées : celle correspondant aux paramètres expérimentaux, et deux obtenues par optimisation de géométrie.*

Les changements de paramètre de maille et/ou de coordonnées internes des atomes induisent des modifications relativement faibles sur les spectres simulés. En effet, les différentes signatures obtenues, libellées A, B, C, D, et E sur la figure, sont calculées aux

mêmes énergies. On peut cependant constater une diminution de l'intensité du pic D de l'ordre de 15 %, lorsque seul le paramètre de maille optimisé est utilisé, diminution qui traduit une légère modification de la dispersion des bandes  $p$  du lithium. Dans une optique de comparaison à l'expérience, celle-ci n'empêche cependant pas, l'analyse des structures expérimentales. Ainsi, l'interprétation des spectres expérimentaux ne devrait pas être perturbée par cette approximation du paramètre de maille constant.

Nous faisons une seconde approximation dans la description de la structure de ces composés. En effet, les données expérimentales laissent supposer une distribution des cations (Li,Ti) sur les sites tétraédriques alors que pour nos calculs, une maille ordonnée est choisie. Nous avons fixé la position de l'atome de titane sur le site  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  de la maille conventionnelle donnée en figure IV.3. Ceci évite les calculs impliquant des super-maillles (beaucoup plus coûteux en temps de calcul) nécessaires pour rendre compte d'une distribution du titane sur les sites tétraédriques. Il a, là aussi, été nécessaire de vérifier l'impact de cette approximation supplémentaire sur nos calculs. Nous avons pour cela comparé les spectres obtenus en considérant une maille de type  $2 \times 2 \times 1$  où le titane est réparti sur quatre sites différents et une maille simple pour une composition proche de  $\text{Li}_5\text{TiP}_4$ . Les résultats sont donnés sur la figure IV.9.



**Fig IV.9** : (a) Comparaison des simulations obtenues au seuil K du lithium entre un calcul introduisant une distribution du titane sur les sites Td et un calcul où sa position est fixée (les spectres donnés sont la somme des contributions relative à chaque lithium). (b) Mailles utilisées pour les calculs. Dans la maille simple, tous les lithium sont en sites tétraédriques, pour la super-maille 1 lithium par maille est en site octaédrique pour tenir compte d'un désordre éventuel en lithium.

Il est très clair d'après cette figure que la répartition statistique des atomes de titane dans différents sites tétraédriques de la structure n'influe pas, ou très peu, sur le spectre global calculé. Par ailleurs, on peut également constater que l'introduction d'un lithium en site octaédrique par maille unitaire dans la super-maille, a elle aussi une influence très modeste sur le spectre total calculé. Ceci met en évidence une des limites de nos expériences réalisées avec de grandes tailles de sondes, puisque pour des compositions relativement importantes en lithium, les calculs montrent qu'il est très difficile d'identifier des atomes lithium en site octaédrique s'ils ne sont pas en nombre suffisant par rapport aux lithiums en sites tétraédriques. Cela justifie par là même la restriction de notre étude aux faibles compositions en lithium.

Enfin, nos calculs ne tiennent pas compte de l'existence d'un éventuel moment magnétique local sur le titane. En effet, pour  $x < 8$  (gamme de compositions en lithium pour laquelle nous avons réalisé des simulations), les bandes  $d$  du titane ne sont pas peuplées donc aucun moment magnétique n'est attendu.

Le tableau IV.1 rassemble les paramètres utilisés pour nos calculs de la densité électronique de l'état fondamental, des diverses DOS et des structures ELNES.

	<u>Etat Fondamental</u>	<u>DOS</u>	<u>Calcul ELNES</u>
Grille de points $\vec{k}$	5*5*5 (24 IBZ)	8*8* 8 (80 IBZ)	6*6*6 (216 IBZ)
$R_{MT}$	1,29 Å (2,44 bohr) pour tous les atomes		
$R_{MT}K_{max}$	6,5 ( $\approx$ 500 ondes planes dans l'espace interstitiel)		

**Tableau IV .1** : Tableau donnant les paramètres utilisés pour les divers calculs. Les maillages des points  $\vec{k}$  sont donnés relativement à la première zone de Brillouin dans son intégralité. Entre parenthèse est donné, pour chaque cas, le nombre de points  $\vec{k}$  correspondant dans la partie irréductible de la zone de Brillouin (IBZ)

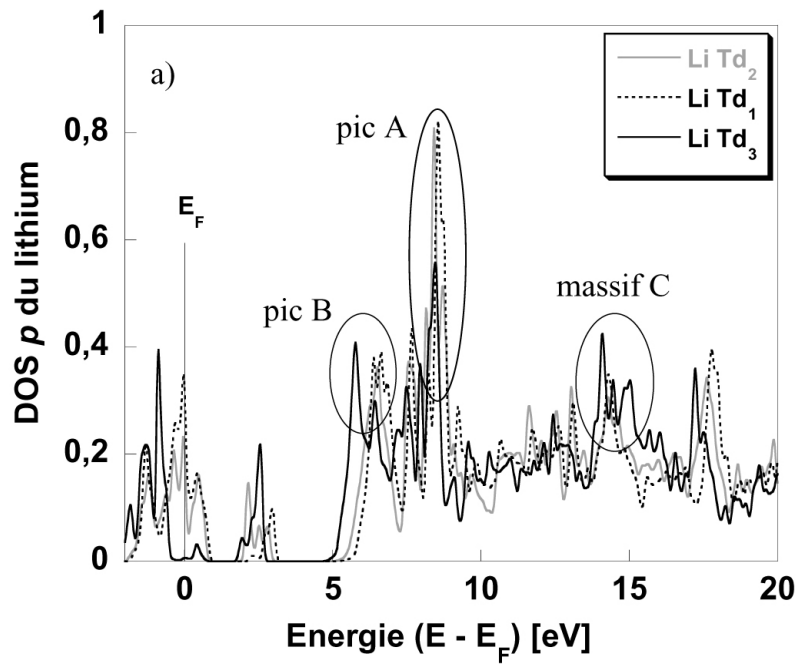
## **II.2 Mise en évidence de signatures spectroscopiques caractéristiques de la symétrie des sites d'insertion du lithium : cas de $Li_2TiP_4$**

### **II.2.1 Analyse préliminaire de la DOS $p$ du lithium**

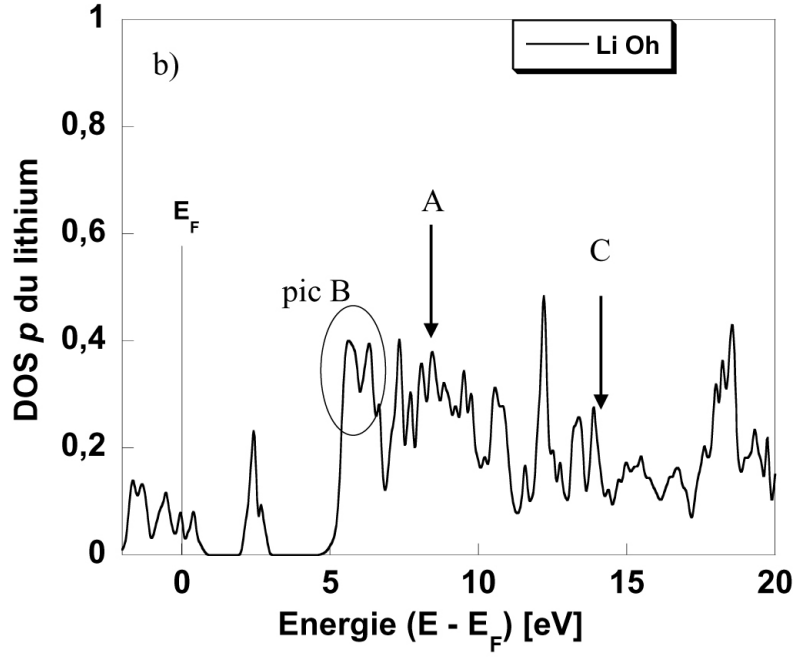
Comme nous l'avons présenté précédemment, le lithium peut être inséré dans deux types de sites dans les composés  $Li_xTiP_4$  : des sites de coordinence tétraédrique, au nombre de sept disponibles dans la maille, et des sites octaédriques, au nombre de quatre par maille. Pour pouvoir différencier expérimentalement ces sites d'insertion du lithium, il est important



d'identifier une signature spectroscopique caractéristique de l'un ou l'autre de ces types de sites. Puisque l'intensité du seuil K du lithium est très étroitement liée à la densité d'états  $p$  vides de cet atome, nous avons réalisé des calculs de structures électroniques sur des composés hypothétiques simples ne comptant qu'un seul atome de lithium, ce dernier occupant les différents sites possibles d'insertion (voir figure IV.3). Sur les onze sites possibles de la maille *c.f.c.* de  $\text{TiP}_4$ , seules les configurations non équivalentes par symétrie ont été retenues. Ainsi, pour une formulation  $\text{Li}_1\text{TiP}_4$  avec le Ti en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ , nous dénombrons les sites suivants : trois tétraédriques  $[(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) \text{ et } (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})]$  et un octaédrique  $(0, 0, \frac{1}{2})$  qui correspondent respectivement aux positions  $\text{Td}_1$ ,  $\text{Td}_2$ ,  $\text{Td}_3$  et Oh de la figure IV.3. La figure IV.10 donne les DOS  $p$  obtenues pour les différents atomes de lithium en sites tétraédriques (a) ou octaédrique (b). Comme nous nous focalisons sur les structures proches du seuil, seuls les vingt premiers eV au-dessus du niveau de Fermi sont représentés.



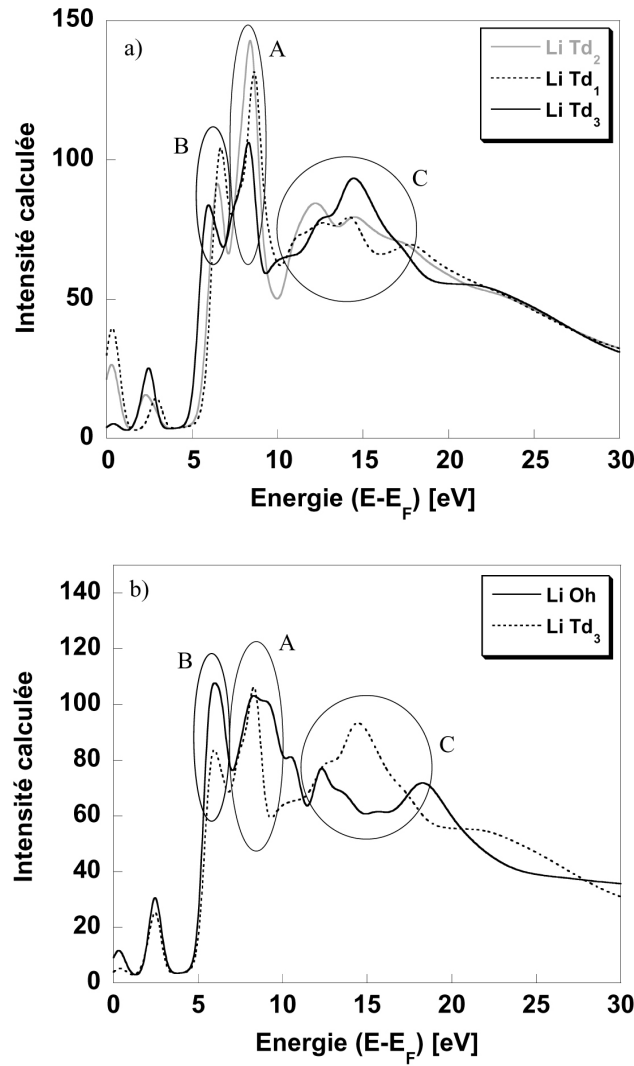
**Fig IV.10 (a):** DOS  $p$  des atomes de lithium en sites tétraédriques. Deux signatures importantes absentes de la figure (b) sont mises en valeur : le pic A et le massif C. Le massif B commun à toutes les structures est aussi souligné.



**Fig IV.10 (b) :** DOS  $p$  des atomes de lithium en sites octaédrique. Les flèches indiquent l'emplacement des structures A et C précédemment mentionnées dans la figure IV.10 (a). Le massif B commun à toutes les structures est aussi souligné.

Ces deux figures mettent clairement en évidence le pic A (à 8,4 eV au-dessus du niveau de Fermi), comme étant caractéristique des  $\text{Li}^{\text{Td}}$ . D'autre part, nous soulignons aussi l'existence du massif C (entre 13 et 16 eV au-dessus du niveau de Fermi) absent de la DOS du  $\text{Li}^{\text{Oh}}$ . Enfin, on peut constater la présence d'une structure commune aux deux types de sites : le pic B. Nous commenterons les renseignements qu'il est possible d'obtenir d'une telle signature dans un prochain paragraphe.

Pour évaluer l'influence que pourraient avoir ces signatures sur les spectres expérimentaux, nous avons comparé, en figure IV.11, les simulations de seuils K obtenues à partir de ces calculs. Nous rappelons que pour passer des DOS  $p$  du lithium aux simulations des seuils correspondants, les éléments de matrices relatifs aux transitions  $1s \rightarrow 2p$  du lithium sont calculés (figure I.7), les corrections liées au terme monopolaire sont prises en compte, et enfin, les élargissements liés à la résolution expérimentale et à la durée de vie de l'état excité sont introduits en convoluant les spectres simulés par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur augmentant avec l'énergie.<sup>12</sup>



**Fig IV.11** : Spectres simulés pour les atomes considérés en figure IV.10. Les spectres donnés en figure (a) correspondent aux lithiums en sites tétraédriques alors qu'en figure (b) sont comparés le spectre obtenu pour un lithium octaédrique avec celui du lithium tétraédrique en position  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  dans la maille conventionnelle.

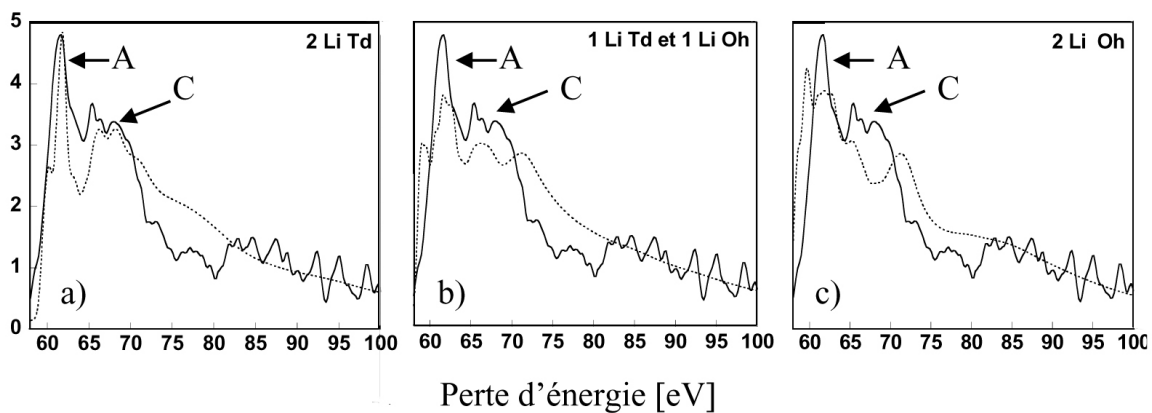
Comme le suggéraient les DOS présentées en figure IV.10, l'intensité relative du pic A par rapport au reste du signal est beaucoup plus importante pour les lithiums en site tétraédriques que ce qui est calculé pour ceux en site octaédriques. Cela ne veut pas dire que cette structure n'existe pas dans le signal calculé pour un Li<sup>Oh</sup> mais simplement qu'il est alors noyé au milieu de la DOS  $p$  de l'atome considéré (voir figure IV.10 b). On peut par exemple le constater sur la figure IV.11 (b) où nous comparons la simulation obtenue sur un Li<sup>Oh</sup> avec celle obtenue pour le Li<sup>Td</sup> en position Td<sub>3</sub> :  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ . Bien que le pic A se détache nettement du reste du spectre pour le Li<sup>Td</sup>, les intensités calculées dans ce domaine d'énergie sont très similaires pour les deux distributions atomiques simulées.

Nous montrons volontairement, en figure IV.11, la comparaison avec le lithium en position Td<sub>3</sub> car c'est l'exemple le plus litigieux, pour les autres Li<sup>Td</sup> le pic A est beaucoup

plus intense que celui du  $\text{Li}^{\text{Oh}}$  (figure IV.11 a) et la différence entre les spectres très nette. Signalons cependant que dans toutes les configurations de lithiums en sites tétraédriques, des états localisés comportant un caractère  $p$  du lithium marqué, se détachent du reste de la DOS, conduisant ainsi à une signature spectrale claire autour de 15 eV (le massif C). Enfin, on peut constater sur toutes les simulations deux pics en amont des seuils à 0 et 2,5 eV : ils correspondent à un mélange des états  $p$  du lithium avec les niveaux  $d$  du titane. Ces signatures n'ont pas pu être résolues expérimentalement.

### II.2.2 Comparaison entre simulation et expérience

Après avoir présenté les signatures spectroscopiques différenciant les sites tétraédriques et octaédriques d'insertion du lithium dans  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ , nous nous attachons maintenant à la simulation du premier spectre expérimental de la série, correspondant au composé le plus oxydé :  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  (l'idée de notre simulation est de clairement identifier les sites d'insertion du lithium pour cette composition  $\text{Li}_2$ ). Le spectre expérimental obtenu est ainsi comparé à trois simulations (figure IV.12) correspondant à des distributions différentes des deux atomes de lithium dans la maille. La première (a) est réalisée avec deux  $\text{Li}^{\text{Td}}$ , la seconde (b) avec un des lithium en site octaédrique et la troisième (c) avec deux  $\text{Li}^{\text{Oh}}$ . Pour chaque comparaison, les intensités des spectres expérimentaux et théoriques ont été normalisées à 30 eV après le seuil. D'autre part, le positionnement en énergie du spectre simulé par rapport à l'expérimental, a été réalisé en superposant le pic A au premier pic expérimental (ce décalage est identique pour tous les spectres). Cette même procédure a été appliquée pour l'ensemble des comparaisons entre simulations et expériences montrées dans la suite de ce chapitre.



**Fig IV.12 :** Comparaison entre spectres simulés (pointillés) et le spectre expérimental obtenu sur  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ . La simulation en (a) a été obtenue avec les deux lithiums en sites tétraédriques, en (b) avec un lithium dans chaque type de site et en (c) avec les deux en sites octaédriques.

On voit clairement à partir de ces trois figures qu'un bien meilleur accord entre expérience et simulation est obtenu lorsque les deux atomes de lithium sont insérés en sites tétraédriques. En effet, puisque le spectre total obtenu est la somme des signaux des deux atomes de lithium, le remplacement d'un  $\text{Li}^{\text{Td}}$  par un  $\text{Li}^{\text{Oh}}$  induit une diminution de l'intensité du pic A et donc un désaccord entre expérience et simulation. De plus, on peut remarquer que l'intensité de la bosse calculée autour de 69 eV et correspondant au massif C, décroît lorsque l'on passe de la figure (a) à la figure (b) étant même remplacée par un creux sur la figure IV.12 (c). C'est là aussi un point de désaccord majeur entre les simulations (b) et (c) et l'expérience. Enfin, dans les simulations, l'intensité du pic B augmente progressivement de la figure IV.12 (a) à (c), allant même jusqu'à donner une signature spectrale nette dans le dernier cas, signature qui n'a pas été observée expérimentalement.

Ces résultats sont en accord avec des calculs récemment publiés<sup>8</sup> qui stipulent que les sites tétraédriques sont énergétiquement favorisés par rapport aux sites octaédriques pour les faibles taux de lithiation. Ainsi, la comparaison entre simulations et expérience montre clairement que lors de la délithiation du composé  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  pour former celui de composition  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ , les sites octaédriques sont dépeuplés les premiers, restent alors les lithium en sites tétraédriques.

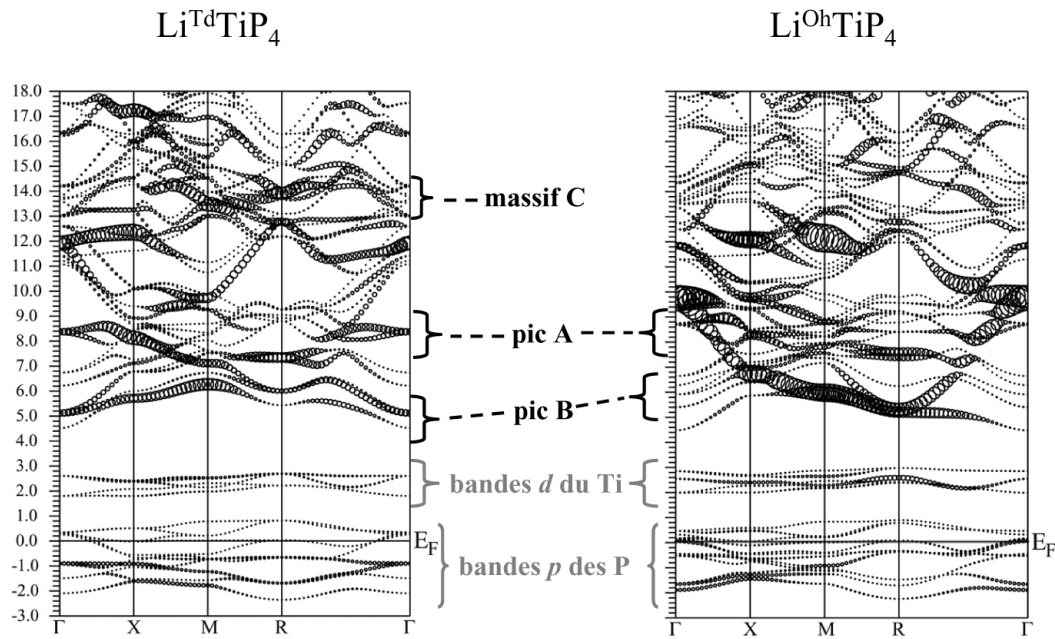
Il nous faut tout de même apporter un bémol à cette conclusion ; en effet, les surfaces d'échantillons sondées étant de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}^2$  (voir le paragraphe II.3.2), nous n'avons ici qu'une vision moyenne du problème. Il reste donc tout à fait possible, du fait d'un problème d'inhomogénéité de l'échantillon, qu'une faible proportion d'atomes de lithium soit encore insérée en sites octaédriques.

D'autre part, les simulations obtenues en peuplant divers couples de sites tétraédriques sont du point de vue de l'intensité du pic A très similaires ; nous ne pouvons donc pas par cette approche distinguer les sites tétraédriques entre eux. Le paragraphe suivant montrera cependant qu'en théorie, l'intensité du pic B peut nous permettre d'y parvenir.

Enfin, il est très intéressant de remarquer à quel point les intensités relatives des signatures A et C simulées reproduisent exactement le spectre expérimental, bien que ces calculs aient été réalisés en considérant une structure ordonnée. Il semble donc que l'amorphisation apparente constatée à cette composition ne soit que la signature d'un très léger désordre avec perte de cohérence à longue distance.

### II.2.3 Analyse du pic A et du massif C

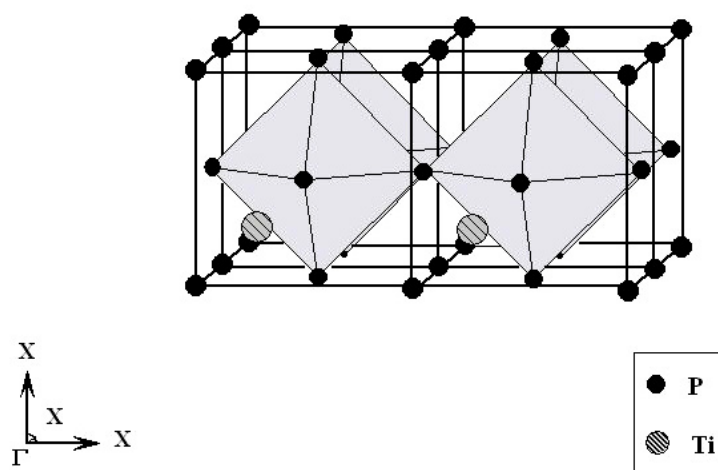
Pour comprendre l'origine des différentes signatures observées pour chaque type de site, nous avons calculé les structures de bandes des composés modèles évoqués au paragraphe II.2.1. La structure de bande d'un composé de formulation  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  étant très proche de celle d'un composé  $\text{LiTiP}_4$ , il paraît sensé de passer par cet intermédiaire plus simple, puisqu'il ne contient qu'un atome de lithium par maille, pour analyser les structures expérimentales. Le composé ayant le  $\text{Li}^{\text{Td}}$  en position  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  a été retenu pour la comparaison avec le lithium en site octaédrique. En effet, ces deux structures peuvent être décrites dans le même groupe d'espace : le groupe non-conventionnel  $P13m$ , un sous-groupe du groupe cubique  $P\bar{4}3m$ , facilitant ainsi la comparaison. Les calculs de courbes de dispersion ont donc été réalisés suivant les points de haute symétrie du réseau réciproque correspondant à une maille cubique simple :  $\Gamma (0, 0, 0)$ ,  $X (0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $M (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  et  $R (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Les structures de bandes obtenues sont données en figure IV.13 (on pourra les comparer à la figure IV.6)



**Fig IV.13** : Comparaison des structures de bandes relatives aux composés  $\text{LiTiP}_4$  avec le lithium en site tétraédrique ou octaédrique. Pour faciliter l'interprétation, l'importance du caractère  $p$  du Li dans les orbitales de Bloch est soulignée par des cercles. Le niveau de Fermi  $E_F$  est signalé par un trait horizontal.

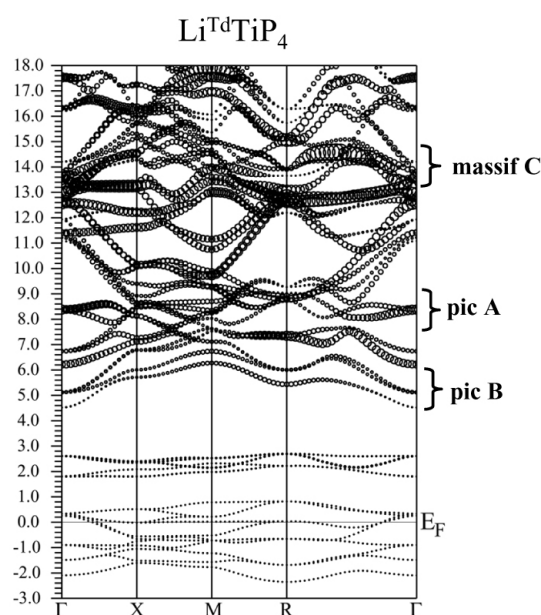
Tout d'abord, on peut remarquer que les bandes  $p$  du lithium se situent à plus haute énergie lorsque ce dernier est inséré en site tétraédrique que lorsqu'il est inséré en site octaédrique (12 eV dans le premier cas pour 9,5 eV dans le second au point  $\Gamma$ ). Cette densité d'états  $p$  dans la zone au-dessus de 12 eV, liée à la très faible dispersion des bandes  $p$  du

lithium dans cette gamme d'énergie, est beaucoup plus importante pour un  $\text{Li}^{\text{Td}}$  : ces niveaux sont responsables de la bosse que l'on distingue autour de 69 eV sur la figure IV.12 (a) et correspondent au massif C. Il est aussi très intéressant de noter que les états  $p$  du  $\text{Li}^{\text{Oh}}$  à 9,5 eV en  $\Gamma$  présentent une dispersion très importante dans la zone de Brillouin suivant les directions  $\Gamma \rightarrow X$  et  $\Gamma \rightarrow R$ , masquant d'éventuelles structures piquées dans cette zone d'énergie. Cette forte dispersion peut être reliée aux interactions entre atomes de lithium via des ponts phosphore comme le montre la figure IV.14. Le dernier point intéressant dans cette structure de bande, est l'existence d'un pic de forte densité d'état  $p$  du lithium à 8,4 eV observé lorsque celui-ci est inséré en site tétraédrique et correspondant au pic A. Ce pic est dû à des bandes très faiblement dispersées autour de  $\Gamma$ .



**Fig IV.14** : Illustration de la connexion entre sites octaédriques de lithium par les sommets de phosphore.

L'analyse de la structure de bande d'un système  $\text{Li}_0\text{TiP}_4$  (sans lithium), décrit dans la même symétrie que les deux composés évoqués précédemment, nous a permis d'attribuer ces bandes aux alentours de 8,4 eV à des états  $d$  du phosphore. Ces bandes se retrouvent évidemment pour les deux distributions proposées pour le lithium (Td ou Oh) et sont mises en évidence sur la figure IV.15 dans le cas du composé  $\text{Li}^{\text{Td}}\text{TiP}_4$ .



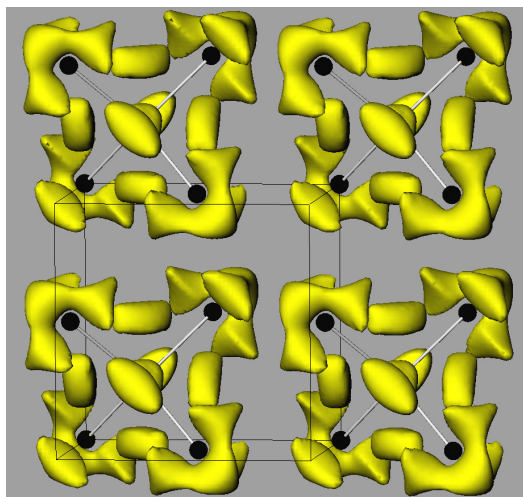
**Fig IV.15 :** Structure de bandes de  $\text{Li}^{\text{Td}}\text{TiP}_4$ . Le caractère  $d$  du phosphore dans les orbitales de Bloch est mis en évidence par des cercles.

Les deux bandes responsables du pic A à 8,4 eV ne présentent quasiment pas de caractère  $p$  du Li à  $\Gamma$  pour le  $\text{Li}^{\text{Oh}}$  (ces bandes se retrouvent à 9 eV dans ce cas) alors que pour le  $\text{Li}^{\text{Td}}$ , une stabilisation apparaît en ce point du fait d'un mélange avec les orbitales  $p$  du  $\text{Li}^{\text{Td}}$ . C'est alors la faible dispersion de ces bandes qui explique l'intensité du pic A au seuil K d'un  $\text{Li}^{\text{Td}}$ .

Par ailleurs, les niveaux  $4p$  du titane se mélangent également sur ces niveaux faiblement dispersés autour de 8,4 eV. Il est donc très probable que des mesures XAS au seuil K du titane donnent des résultats assez similaires à ceux que nous avons obtenus sur le lithium (notamment en ce qui concerne un pic prononcé en début de seuil).

Pour comprendre la faible dispersion des niveaux  $d$  du phosphore dans ces structures, nous avons calculé le module au carré de la fonction d'onde correspondant aux états inoccupés observés à 8,4 eV au point  $\Gamma$  pour une structure de type  $[\text{TiP}_4]^-$  : ces états sont ceux sur lesquels vont ensuite se mélanger les bandes  $p$  du lithium. Une isosurface de cette quantité est donnée dans la figure IV.16. Le cube noir indique la structure *c.f.c.* de phosphore (ces atomes sont représentés par des sphères noires) et les atomes de titane sont connectés à ceux de phosphore dans chaque site tétraédrique.





**Fig IV.16** : Isosurface du module au carré de la fonction d'onde correspondant aux états inoccupés observés à 8,4 eV en  $\Gamma$  pour un composé modèle  $[\text{TiP}_4]$ . Le cube noir représente la structure c.f.c. de phosphore et les sphères noires sont les atomes de phosphore. Les atomes de titane se trouvent au centre de chaque site tétraédrique.

Cette quantité, homogène à une densité électronique, est principalement composée d'orbitales  $d$  du phosphore dirigées le long des arêtes des tétraèdres. Ces orbitales interagissent avec les trois orbitales  $p$  du titane ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) ce qui localise la densité le long des tétraèdres ainsi qu'autour des atomes de phosphore. On peut constater qu'il n'y a aucun recouvrement d'un tétraèdre à un autre expliquant la faible dispersion de ces niveaux. Cette figure illustre très bien le fait que ces composés puissent être décrits comme des réseaux de tétraèdres en faibles interactions.

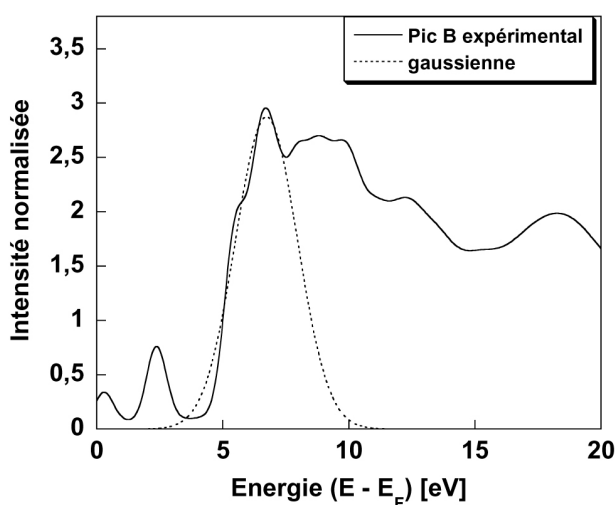
Avant de passer à l'analyse du pic B, il est important de noter que la détection du pic A et du massif C devient de plus en plus problématique à mesure que l'on considère des taux de lithiation importants. En effet, le caractère  $p$  très dispersé des atomes de lithium en sites octaédriques noie alors le pic A dans une structure assez large. C'est ce que l'on constate si l'on considère les seuils enregistrés sur  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$ .

#### ***II.2.4 Analyse du pic B***

Même si la résolution expérimentale de nos expériences n'est pas suffisante pour résoudre clairement le pic B, son analyse théorique est intéressante dans le sens où elle met en valeur les possibilités de l'EELS dans l'analyse des matériaux. Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe I.3 de ce chapitre, les niveaux de bas de bande de conduction (entre 5 et 6 eV sur la figure IV.13) correspondent à un mélange d'états  $s$  et  $p$  du titane avec les niveaux  $s$  du phosphore. Comme les orbitales  $p$  du lithium responsables du pic B se couplent avec ces bandes, cette région du spectre peut être considérée comme une région

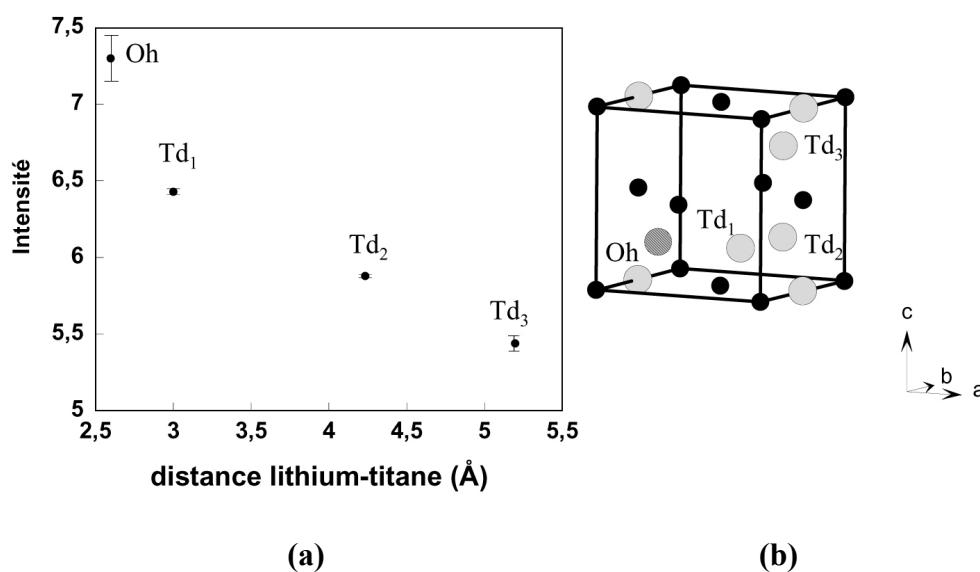
caractéristique de l'interaction des atomes de lithium avec la matrice de  $\text{TiP}_4$ . On peut d'ailleurs constater sur les figures IV.11 (a) et (b) que les variations de l'intensité de ce pic en fonction de la position de l'atome de lithium dans la maille sont significatives.

Dans le but de rationaliser ces variations, nous avons évalué, pour chaque structure du paragraphe II.2.1, l'intensité du pic B en le modélisant par une gaussienne puis en calculant l'aire sous celle-ci. Une illustration de ce type de modélisation est donnée par la figure IV.17 pour le cas d'un  $\text{Li}^{\text{Oh}}$ . Cet exemple est celui où l'accord est le moins bon du fait du léger épaulement sur le pic B.



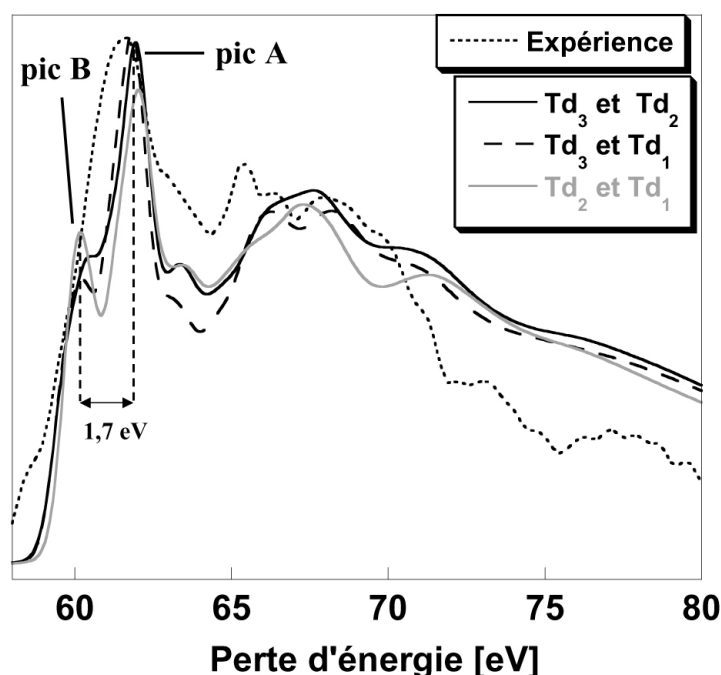
**Fig IV.17 :** Illustration des résultats obtenus pour la modélisation du pic B par une gaussienne dans le cas d'un atome de lithium en site octaédrique.

Les intensités ainsi obtenues sont représentées sur la figure IV.18 en fonction de la distance entre l'atome de lithium considéré et l'atome de titane premier voisin.



**Fig IV.18 :** (a) Intensité du pic B modélisée à l'aide d'une gaussienne pour les différents atomes de lithium représentés dans la maille (b). L'intensité est représentée en fonction de la distance lithium-titane qui, exprimée en fonction du paramètre de maille  $a$ , est :  $a\sqrt{3}/4$  pour Oh,  $a/2$  pour Td<sub>1</sub>,  $a\sqrt{2}/2$  pour Td<sub>2</sub> et  $a\sqrt{3}/2$  pour Td<sub>3</sub>.

L'intensité du pic B est une fonction monotone décroissante de la distance lithium-titane ce qui montre bien que ces deux grandeurs sont corrélées. Puisque ce pic résulte du mélange des bandes  $p$  du lithium avec les états  $s$  et  $p$  du titane, lorsque la distance entre les deux atomes augmente, l'intensité du pic diminue du fait d'un plus faible recouvrement entre les fonctions d'onde. Ceci pourrait donc en théorie permettre non seulement de distinguer les  $\text{Li}^{\text{Td}}$  des  $\text{Li}^{\text{Oh}}$  mais aussi de distinguer les  $\text{Li}^{\text{Td}}$  entre eux. Nous illustrons ce point en comparant, sur la figure IV.19, le spectre expérimental obtenu sur  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  à trois simulations correspondant à différents couples de lithium en sites tétraédriques.



**Fig IV.19** : Comparaison entre expérience et simulations obtenues au seuil K du lithium dans  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  pour différents couples de sites tétraédriques peuplés. On notera la variation de l'intensité du pic B pour les trois situations envisagées. La comparaison à l'expérience est réalisée dans les mêmes conditions que pour la figure IV.12.

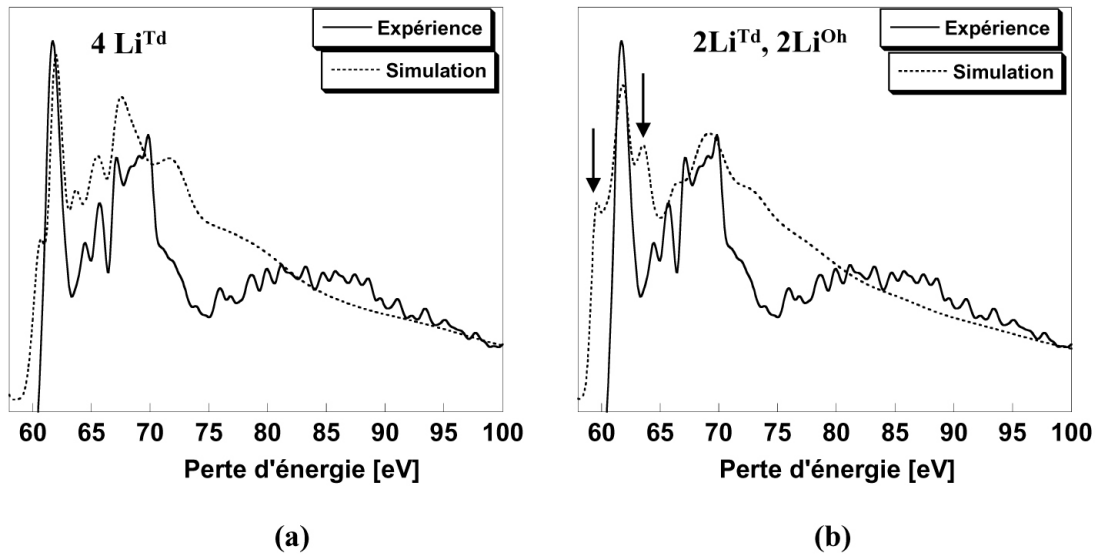
L'intensité du pic B varie alors en fonction de la somme des distances entre lithium et titane et il apparaît clairement que la résolution de ce pic pourrait nous apprendre beaucoup sur ces faibles compositions en lithium, permettant éventuellement d'affiner le positionnement des lithiums dans la maille.

## II.3 Etude des phases hautement lithiées

### II.3.1 Composés $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$ et $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$

#### a. Détermination des sites d'insertion dans $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$

Dans la continuité de cette étude, nous nous sommes intéressés à la composition  $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$ . En effet, comme le montre la figure IV.7, elle correspond à l'insertion d'environ deux atomes de lithium supplémentaires par rapport au composé  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  étudié précédemment ; la question est alors de savoir s'il est possible d'identifier les sites d'insertion de ces deux lithium supplémentaires. Nous avons donc procédé identiquement à la première étape et comparé le spectre expérimental à deux types de simulations : l'une considérant quatre  $\text{Li}^{\text{Td}}$ , l'autre deux  $\text{Li}^{\text{Td}}$  et deux  $\text{Li}^{\text{Oh}}$ . Les résultats sont donnés en figure IV.20. Nous ne montrons ici qu'un exemple parmi les 35 combinaisons possible permettant de disposer quatre atomes de lithium dans sept sites tétraédriques. Nous ne les avons pas toutes essayées mais les quelques cas étudiés ont donnés des réponses très similaires à celle donnée en figure IV.20.



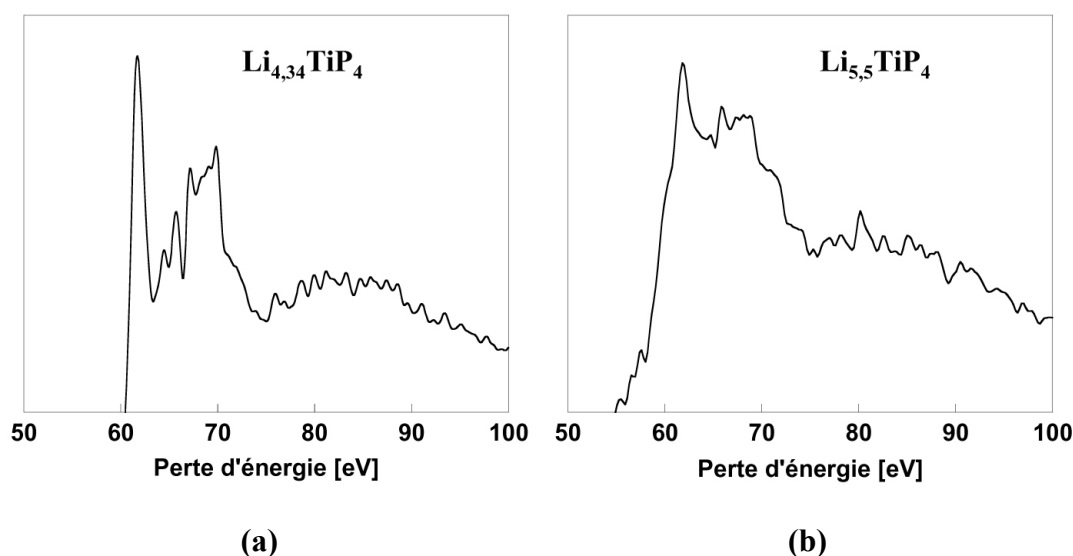
**Fig IV.20** : Comparaison entre le seuil K du lithium enregistré sur  $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$  et les simulations obtenues pour quatre atomes de lithium en sites tétraédriques (a) ou deux en sites tétraédriques et deux en sites octaédriques (b).

A première vue, il est assez difficile de donner une réponse tranchée à ce problème puisque les deux  $\text{Li}^{\text{Td}}$  déjà présents dans la structure induisent la structure à 69 eV dans le cas de la figure IV.20 (b). En revanche, on constate que l'intensité du pic principal à 61,7 eV est légèrement sous-estimée dans le cas (b). D'autre part, le fait d'introduire deux  $\text{Li}^{\text{Oh}}$  à la place des  $\text{Li}^{\text{Td}}$  provoque l'apparition de deux pics satellites à ce pic principal, pics qui sont indiqués

par des flèches sur la figure IV.20 (b). Ces signatures, si elles existaient, devraient être résolues expérimentalement au moins sous forme d'épaulement. Il est donc probable que la réinsertion des atomes de lithium dans la structure la plus oxydée qu'est  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  se fasse via les sites tétraédriques.

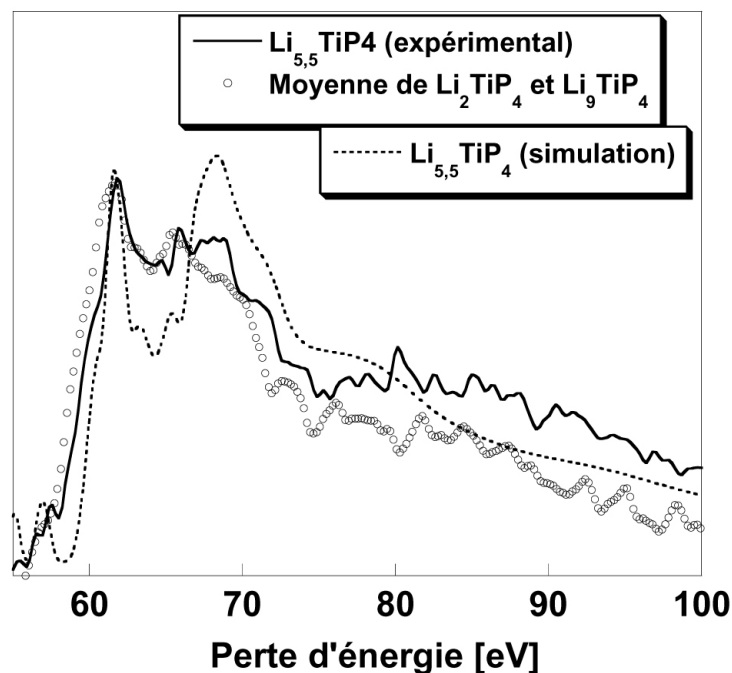
*b. Comparaison des spectres obtenus sur  $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$*

Il est maintenant intéressant de comparer les seuils expérimentaux obtenus sur les compositions  $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$ . Nous les avons redonnés, pour mémoire, en figure IV.21. En effet, ces deux compositions étant très voisines, les seuils obtenus devraient en toute logique être assez proches. Or, les deux signatures spectroscopiques facilement distinguables à 61,7 et 67 eV sur le spectre obtenu avec  $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$  semblent être fondues en une seule dans le second cas.



**Fig IV.21** : Spectres expérimentaux obtenus au seuil K du lithium dans  $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$  (a) et  $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$  (b).

*A priori* ces résultats pourraient paraître contradictoires. Il faut cependant rappeler que le premier composé est obtenu en réduction et correspond à un processus monophasé alors que le second est obtenu pendant la phase d'oxydation de  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ , là où le matériau résulterait d'un biphasage entre  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ .<sup>8</sup> Ainsi, le seuil K du lithium obtenu pour cette composition devrait être une somme pondérée (50 :50) des spectres expérimentaux obtenus pour  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ . Dans le but de clarifier ce point précis, nous avons comparé en figure IV.22, le seuil de la figure IV.21 (b) avec la moyenne des spectres expérimentaux obtenus pour  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  ainsi qu'avec une simulation réalisée pour cette composition de 5,5 lithiums par maille, tous les lithiums étant en sites tétraédriques.



**Fig IV.22 :** Comparaison du seuil expérimental obtenu sur  $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$  avec la moyenne des seuils expérimentaux enregistrés sur  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$  ainsi qu'avec une simulation considérant tous les atomes de lithium en sites tétraédriques.

La simulation obtenue est évidemment très proche de celle montrée précédemment avec quatre atomes de lithium en sites tétraédriques. Le net désaccord avec l'expérience est une conséquence directe de la nature biphasée du processus d'oxydation. La simulation reposant sur la description d'un processus monophasé, elle conduit, comme nous l'avons vu précédemment, à un seuil K présentant deux structures bien définies.

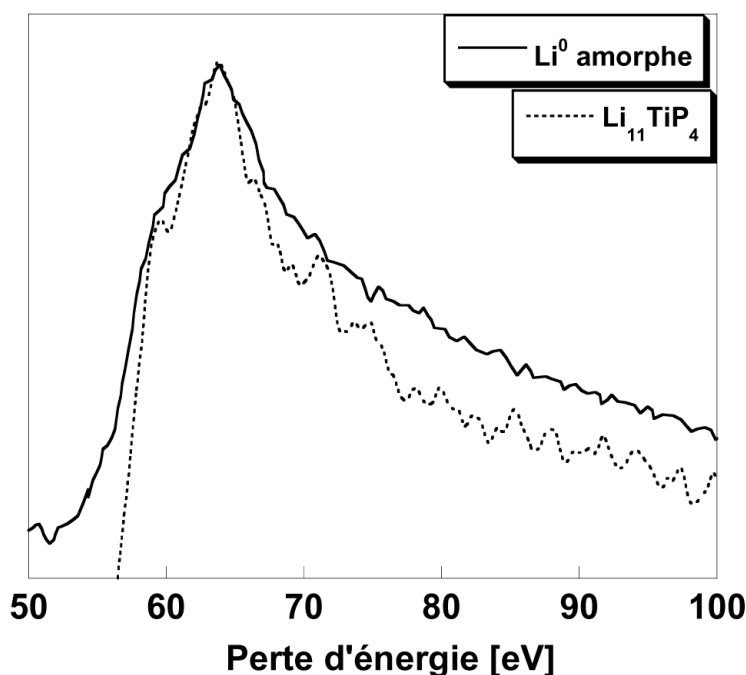
Si on s'attache maintenant à la moyenne des spectres expérimentaux obtenus sur les compositions limites du biphasage, l'accord avec le spectre enregistré sur  $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$  est très bon. La position des différentes structures que sont les pics à 61,7 et 66 eV sont identiques et les intensités relatives sont reproduites quasi-exactement. L'intensité du pic A observé sur le spectre de  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  est pondérée par le signal très évasé du composé  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ , donnant lieu à cette large signature en début de spectre. On retrouve ici une preuve directe de la différence de comportement en oxydation et en réduction de ce composé. La différence en intensité constatée au-dessus de 75 eV est très probablement due à des phénomènes de diffusion multiple qui évoluent en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Nous avons par la suite tenté de faire varier la pondération entre les spectres de  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$  et  $\text{Li}_9\text{TiP}_4$ . Aucune différence significative avec le spectre de  $\text{Li}_{5,5}\text{TiP}_4$  n'a été mise en évidence ce qui sous-entend que, s'il est possible de détecter un comportement biphasé par cette technique, il semble beaucoup plus ardu d'en déterminer la composition.

### II.3.2 $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe II.2.3, pour les phases hautement lithiées, les signatures piquées des lithiums tétraédriques sont noyées par les bandes dispersées des lithiums en sites octaédriques. C'est exactement ce que l'on retrouve sur le spectre expérimental enregistré sur  $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$  où les deux signatures distinctes obtenues sur  $\text{Li}_{4,34}\text{TiP}_4$  sont remplacées par un massif large.

Par ailleurs, il est intéressant de comparer le spectre obtenu pour cette composition avec celui enregistré par Hightower *et al.*<sup>13</sup> sur un lithium métallique amorphe. Cet échantillon a été obtenu par évaporation thermique de lithium métallique sur une grille de carbone amorphe. Les seuils K de ce lithium au degré d'oxydation zéro et de notre composé  $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$  sont représentés sur la figure IV.23.



**Fig IV.23** : Superposition du spectre obtenu par Hightower *et al.*<sup>13</sup> sur du lithium amorphe au degré d'oxydation zéro avec notre spectre enregistré sur  $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$ . Aucun ajustement en énergie n'a été introduit, les spectres ont simplement été calés en intensité sur le pic à 64 eV.

La similitude entre ces deux spectres laisse à penser que pour cette composition, le lithium se trouve sous forme faiblement ionisée. Cette réduction du lithium est cohérente avec le fait qu'à partir d'une composition de type  $\text{Li}_9$ , il devienne difficile de réduire le titane (un calcul simple donne un titane au degré d'oxydation +3 pour cette composition), ce qui implique le remplissage partiel des bandes 2s du lithium. Cet état non ionisé du lithium pour la composition  $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$  explique que l'on atteigne le potentiel du couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$  en fin de

réduction tout comme l'ont montré Hightower *et al.* pour les anodes au graphite<sup>13</sup> (voir la figure IV.2).

Nous ne présentons pas de simulation de ces composés hautement lithiés car compte-tenu des hypothèses simples que nous avons formulées en début de chapitre, l'accord entre spectre expérimental et théorique est loin d'être bon pour ces dernières. Une explication possible est qu'à partir d'une composition  $x = 8$  en lithium, les orbitales  $d$  du métal de transition commencent à être peuplées. Il est peut être alors nécessaire de tenir compte d'un moment magnétique sur le titane ainsi que d'un terme de Hubbard. Ces calculs n'ont pas été réalisés.

## **Conclusion**

Dans ce dernier chapitre, nous avons utilisé les connaissances développées au chapitre III en matière de simulation du seuil K du lithium pour traiter par perte d'énergie des électrons, le comportement du lithium inséré dans une électrode négative de batterie au cours du cyclage. Nous avons appliqué cette étude au cas d'un matériau prometteur,  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ , ayant des propriétés intéressantes pour remplacer les anodes aujourd'hui utilisées dans les batteries commerciales.

Grâce à l'étude combinée de spectres expérimentaux et de simulations obtenues par le calcul du facteur de structure dynamique de particules indépendantes, nous avons pu mettre en évidence les sites d'insertions du lithium pour la phase la plus oxydée du composé :  $\text{Li}_2\text{TiP}_4$ . Nous avons mis en avant et étudié les signatures spectroscopiques issues d'atomes de lithium insérés en sites tétraédriques. Ces signatures très marquées proviennent d'un mélange des états  $p$  du lithium avec des niveaux  $d$  du phosphore très peu dispersés, ce type de signature étant atténué dans le cas d'un lithium en site octaédrique par ses bandes  $p$  très dispersées. Nous avons ainsi pu confirmer les résultats de calculs d'énergies totales publiés par Bichat *et al.*<sup>8</sup> selon lesquels les sites tétraédriques sont énergétiquement favorisés par rapport aux sites octaédriques. D'autre part, nous avons aussi montré qu'une fois le matériau totalement oxydé, il était très probable que la réinsertion des atomes de lithium se fasse aussi en sites tétraédriques. La comparaison des spectres expérimentaux enregistrés pour deux compositions voisines, obtenues l'une en oxydation et l'autre en réduction, a permis de montrer la sensibilité du seuil K du lithium à la nature biphasée ou monophasée du composé. Enfin, la comparaison du seuil K enregistré sur une composition  $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$  avec un spectre modèle obtenu sur lithium neutre amorphe montre que, pour cette composition finale, le



lithium ne se trouve pas sous sa forme totalement ionisée mais plutôt sous forme quasiment neutre. Ceci explique que le potentiel de l'électrode soit le même que celui du couple  $\text{Li}/\text{Li}^+$  en fin de réduction.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> E. Tamura, J. v. Ek, M. Fröba, et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 4899 (1995).
- <sup>2</sup> F. Gillot, M.-P. Bichat, F. Favier, et al., Electrochimica Acta **49**, 2325 (2004).
- <sup>3</sup> F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudouin, et al., Journal of Power Sources **76**, 19 (1998).
- <sup>4</sup> R. Yazami, Electrochimica Acta **45**, 87 (1999).
- <sup>5</sup> J. M. Tarascon and M. Armand, Nature **414**, 359 (2001).
- <sup>6</sup> M.-L. Doublet, F. Lemoigno, F. Gillot, et al., Chem. Mater. **14**, 4126 (2002).
- <sup>7</sup> M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, et al., Journal of Power Sources **113**, 124 (2003).
- <sup>8</sup> M.-P. Bichat, F. Gillot, L. Monconduit, et al., Chem. Mater. **16**, 1002 (2004).
- <sup>9</sup> L. Monconduit, M. Tiffard-Charbonnel, and C. Belin, Journal of Solid State Chemistry **156**, 37 (2001).
- <sup>10</sup> M. Morcrette, F. Gillot, L. Monconduit, et al., Electrochemical and Solid-State Letters **6**, A59 (2003).
- <sup>11</sup> R. Dronskowski and P. E. Blöchl, J. Phys. Chem. **97**, 8617 (1993).
- <sup>12</sup> P. Moreau, F. Boucher, G. Goglio, et al., Phys. Rev. B **73**, 195111 (2006).
- <sup>13</sup> A. Hightower, C. C. Ahn, and B. Fultz, Appl. Phys. Lett. **77**, 238 (2000).

## **Conclusion générale**



## Conclusion

Nous avons voulu, dans ce travail, aborder une thématique délaissée dans l'étude des matériaux pour électrodes de batteries au lithium, à savoir l'étude du seuil K du lithium par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. Cette approche nous semblait en effet particulièrement adaptée pour apporter des réponses concrètes dans la compréhension des phénomènes complexes se produisant à bas taux de lithiation dans un matériau prometteur pour électrode négative : les composés de formulation  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$ . Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de la littérature utilisant des techniques telles que la résonance magnétique nucléaire, la diffraction des rayons X et beaucoup plus rarement l'EELS.

La première étape a consisté à la préparation des échantillons pour le microscope et surtout au contrôle de leur oxydation. Dans cette optique, il est apparu que la spectroscopie de dispersion des rayons X n'était pas la technique optimale et que seule la comparaison des spectres expérimentaux, que ce soit les pertes faibles ou le seuil K du lithium lui-même, avec des spectres obtenus sur des composés modèles tels que  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , pouvait apporter des réponses fiables. En parallèle de ces contraintes pratiques, il est également apparu que l'interprétation des structures ELNES au seuil K du lithium par des techniques classiques de comparaison à des références serait impossible tant, comme en témoigne la variété des seuils montrés dans cette thèse, la structure électronique d'un atome comportant aussi peu d'électrons de valence que le lithium est changeante d'un matériau à l'autre. Nous nous sommes donc tournés vers les simulations et les calculs de structures électroniques, en prenant appui sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. C'est sur cette double approche théorique et pratique que repose cette thèse.

Sur le plan théorique, l'étude du lithium dans des composés de référence nous a fourni un grand champ d'étude et la nature délocalisée de ses niveaux  $1s$  nous a permis d'aborder l'aspect simulation suivant deux optiques. La première est basée sur l'utilisation de la théorie de Bethe telle qu'elle est implémentée dans le code de calcul TELNES (programme du logiciel WIEN2k) alors que la seconde repose sur le calcul de la fonction diélectrique dans l'approximation RPA via les codes OPTIC (aussi implémenté dans WIEN2k) ou DP basé sur le programme ABINIT. La description de ces deux théories a été abordée, dans la première partie du manuscrit, au travers de leurs caractéristiques principales et des différentes approximations inhérentes à chacune d'elle.

D'un point de vue purement technique, nous avons montré que la simulation du seuil K du lithium avec TELNES requiert une approche légèrement modifiée par rapport aux simulations de seuils classiques : la base de type LAPW utilisée par défaut pour le calcul autocohérent de la densité électronique doit être abandonnée au profit d'une base de type atomique pour le calcul du facteur de structure dynamique de particules indépendantes. Moyennant la soustraction d'un terme non-physique, le terme monopolaire, lié à la mauvaise orthogonalisation des orbitales  $1s$  du lithium avec les niveaux de conduction dans cette approche, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des simulations très proches de l'expérience pour différents matériaux.

La nécessité de simuler avec précision les structures ELNES au seuil K du lithium dans une grande variété de composés nous a ensuite poussés à envisager deux voies permettant d'aller au-delà de l'approximation des particules indépendantes. La première, généralement utilisée dans le cas de matériaux isolants, est la prise en compte de l'effet du trou de cœur dans la détermination des potentiels autocohérents. Cette approche, très largement reportée dans la littérature, a été améliorée en suivant l'idée développée par Moreau *et al.*,<sup>1</sup> qui consiste à considérer deux calculs pour la simulation du spectre : l'un avec un trou de cœur pour simuler le spectre à basse énergie et l'autre sans trou pour le spectre à haute énergie. Cette approche a été utilisée avec succès pour la simulation du seuil K du lithium dans  $\text{Li}_2\text{O}$ . La seconde voie consiste à tenir compte de l'écrantage du champ perturbateur par le matériau en pondérant le facteur de structure dynamique de particules indépendantes par le module au carré de la fonction diélectrique pour obtenir le facteur de structure dynamique dans l'approximation RPA.<sup>2</sup> Cette approche, ignorée pour la plupart des seuils, peut s'avérer nécessaire pour le seuil K du lithium lorsqu'il est superposé à un seuil donnant lieu à des effets de polarisation intenses tels que les seuils  $M_{2,3}$  du Fe, Co voire du Mn. Les limites de nos simulations apparaissent alors dans la nécessité de calculer correctement les énergies d'excitations des différents atomes de nos composés et de tenir compte des effets de champs locaux.

En effet, si ces derniers peuvent dans un premier temps être négligés au seuil K du lithium, leur importance dans le cas des seuils  $M_{2,3}$  des métaux de transition peut indirectement jouer un rôle sur le lithium via les effets d'écrantage. Ces derniers points devront être quantifiés dans les travaux qui poursuivront cette thèse. Par ailleurs, la compréhension des effets de champs locaux en eux-même reste, elle aussi, à approfondir puisque les études que nous avons menées sur trois composés modèles que sont Li,  $\text{Li}_2\text{O}$  et LiF, ne nous ont pas donné les résultats attendus, à savoir une augmentation de ces effets avec

l'inhomogénéité de la densité électronique des matériaux. Il semble clair que les effets liés au solide doivent être pondérés par des considérations de type atomique qui peuvent par exemple expliquer l'absence de LFE au seuil K du lithium dans  $\text{Li}_2\text{O}$ , contrastant avec leur forte contribution au seuil  $\text{L}_1$  de l'oxygène dans ce même composé. En outre, il serait intéressant d'évaluer l'impact de la prise en compte du trou de cœur sur les LFE dans des composés tels que  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiF}$ .

Enfin, nous avons appliqué ces considérations théoriques à l'étude des composés de formulation  $\text{Li}_x\text{TiP}_4$  ( $2 < x < 11$ ), composés très intéressants en vue d'une application en tant qu'électrode négative pour batteries au lithium. Sur la base des conclusions établies précédemment, les simulations du seuil K du lithium dans ces composés ont été réalisées en calculant simplement le facteur de structure dynamique pour des particules indépendantes. Ces calculs, appuyés par des calculs de structures de bandes, nous ont permis de mettre en évidence deux signatures spectroscopiques caractéristiques d'atomes de lithium insérés en sites tétraédriques, nous permettant ainsi de montrer que, dans les phases peu lithiées, les atomes de lithium sont principalement insérés dans ce type de sites. D'autre part, l'étude théorique de l'une de ces signatures a permis de corrélérer son intensité à la position relative des atomes de lithium et de titane dans la maille. Malheureusement, la résolution de nos spectres expérimentaux est insuffisante pour isoler clairement ce pic. Sur ce dernier point, il serait intéressant de mener des études de ce type sur d'autres composés plus adaptés, où l'extraction expérimentale de ce type de structure serait envisageable.

Nous avons dans un deuxième temps montré que les structures ELNES au seuil K du lithium étaient sensibles à la nature mono ou biphasée du composé. Ce point est très intéressant dans l'analyse de matériaux pour batteries au lithium et mérite clairement d'être développé sur d'autres composés, voire même affiné dans le but de pouvoir donner le ratio des deux compositions extrêmes dans le biphasage. Enfin, sur le modèle de ce qu'ont réalisé Hightower *et al.*,<sup>3</sup> la comparaison entre les spectres expérimentaux obtenus pour le composé le plus réduit ( $\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$ ) et un lithium amorphe au degré d'oxydation zéro nous a permis de relier le potentiel d'intercalation nul du lithium en fin de réduction, à son état pratiquement métallique dans le composé. Cette conclusion est l'analogue de ce qui a été obtenu pour les anodes  $\text{LiC}_6$ .

Ainsi, il nous semble que les conclusions de ce travail sont très encourageantes dans l'optique de montrer la pertinence de l'étude du seuil K du lithium pour la compréhension des matériaux pour électrodes de batteries au lithium. En ce sens, il constitue une amorce qui

devrait être poursuivie sur d'autres composés. En parallèle de ces études pratiques, les composés d'insertion présentent de multiples intérêts du point de vue fondamental. Certains aspects ont été développés dans cette thèse, d'autres simplement abordés et nécessitent des calculs plus pointus que ceux que nous avons réalisés pour être totalement cernés.

Enfin, l'étude de ce type de composés pourrait apporter des informations précieuses à la compréhension d'un phénomène central dans la perte d'énergie, à savoir l'écrantage du trou de cœur. Il n'est en effet pas satisfaisant de se contenter de la règle empirique selon laquelle ce potentiel attractif est écranté pour les métaux et non pour les isolants. Ceci l'est d'autant moins qu'il a été démontré que pour certains métaux, notamment les métaux de transition,<sup>4</sup> il est parfois nécessaire d'en tenir compte sous forme d'une fraction de trou. En ce sens, le fait de pouvoir remplir les niveaux électroniques d'une structure sans la détruire, permettant ainsi de passer de phases isolantes à métalliques, ou de sonder l'écrantage lié aux niveaux  $d$  d'un métal de transition, nous paraît être un outil d'étude tout à fait approprié.



## Bibliographie

- <sup>1</sup> P. Moreau, F. Boucher, G. Goglio, et al., Phys. Rev. B **73**, 195111 (2006).
- <sup>2</sup> D. Pines and P. Nozières, *The Theory of Quantum Liquid* (W. A. Benjamin, New York, 1966).
- <sup>3</sup> A. Hightower, C. C. Ahn, and B. Fultz, Appl. Phys. Lett. **77**, 238 (2000).
- <sup>4</sup> J. Luitz, M. Maier, C. Hébert, et al., Eur. Phys. J. B **21**, 363 (2001).



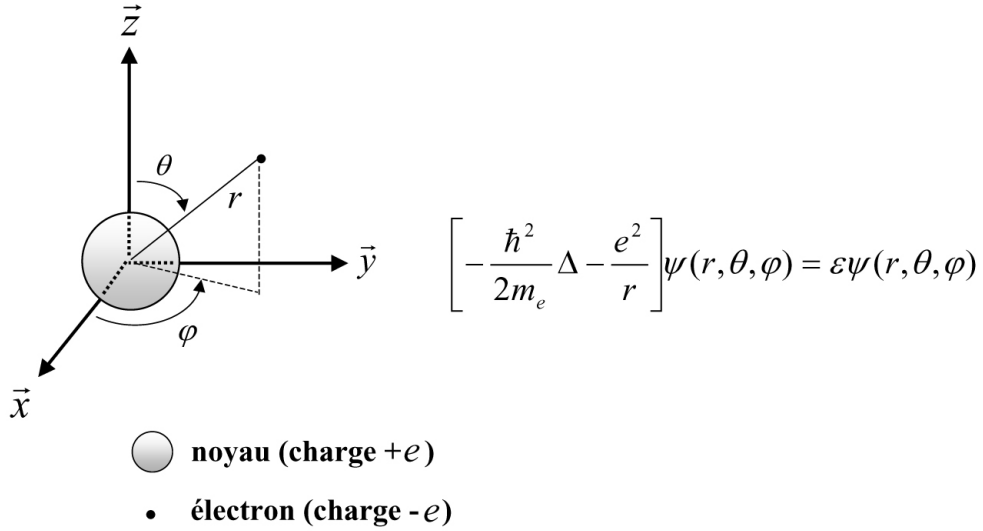
# **Annexes**



## Annexe I : Fonctions propres de l'atome d'hydrogène

### *I Description de l'atome d'hydrogène : séparation des variables de la fonction d'onde*

L'atome d'hydrogène est constitué d'un noyau de charge  $+e$  et d'un électron de charge  $-e$ . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous avons à décrire un système monoélectronique (ce qui simplifie beaucoup l'équation [I.14]) soumis à un potentiel central. Nous traiterons donc ce problème dans un système de coordonnées sphériques. Un schéma de l'atome d'hydrogène et l'équation de Schrödinger associée sont donnés ci-dessous.



**Fig. 1**

Dans un potentiel central, le moment cinétique ( $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ) est une constante du mouvement. Il est donc intéressant d'exprimer l'hamiltonien donné dans la figure 1 en fonction de l'opérateur quantique correspondant à  $\hat{L}$ ,<sup>1</sup> on obtient l'équation de Schrödinger suivante :

$$[\text{eq 1}] \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m_e r^2} \hat{L}^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi(r, \theta, \varphi) = \varepsilon \psi(r, \theta, \varphi)$$

La dépendance angulaire de l'hamiltonien est maintenant totalement contenue dans le terme  $\frac{1}{2m_e r^2} \hat{L}^2$ , les deux autres composantes ( $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$  et  $\frac{e^2}{r}$ ) n'agissant que sur les

composantes radiales de la fonction d'onde. On peut donc décomposer cette dernière en un produit d'une fonction radiale  $v_{\tilde{n},l}(r)$  et d'une harmonique sphérique  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  :<sup>2</sup>

$$[\text{éq. 2}] \quad \psi_{\tilde{n},l,m}(r, \theta, \varphi) = v_{\tilde{n},l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

## ***II Partie radiale de la fonction d'onde***

La partie radiale de la fonction d'onde est obtenue grâce à la résolution de l'équation radiale de Schrödinger :<sup>1</sup>

$$[\text{éq. 3}] \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r} \right] v_{\tilde{n},l}(r) = \varepsilon_{\tilde{n},l}(r)$$

Nous ne détaillerons pas ici la résolution de cette équation mais le lecteur pourra se reporter aux ouvrages de Cohen-Tannoudji<sup>1</sup> ou de Messiah.<sup>2</sup> Pour un paramètre  $l$  donné, la résolution de l'équation 3 donne un spectre (discret ou continue) de valeurs propres différenciées par l'indice  $\tilde{n}$  (on a  $\tilde{n} > l \geq 0$ ). Deux fonctions d'ondes radiales -  $v_{\tilde{n},l}(r)$  - d'indices  $\tilde{n}$  différents seront donc orthogonales ; leur expression générale est la suivante :<sup>1</sup>

$$[\text{éq. 4}] \quad v_{\tilde{n},l}(r) = \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{\tilde{r}}{\tilde{n}}\right) f_l(\tilde{r})$$

où  $\tilde{r} = \frac{r}{a_0}$ ,  $a_0$  est le rayon de bohr et  $f_l(\tilde{r})$  une fonction paramétrée de  $l$ . La figure 2 donne l'expression exacte ainsi que l'allure des trois premières fonctions radiales de l'atome d'hydrogène :

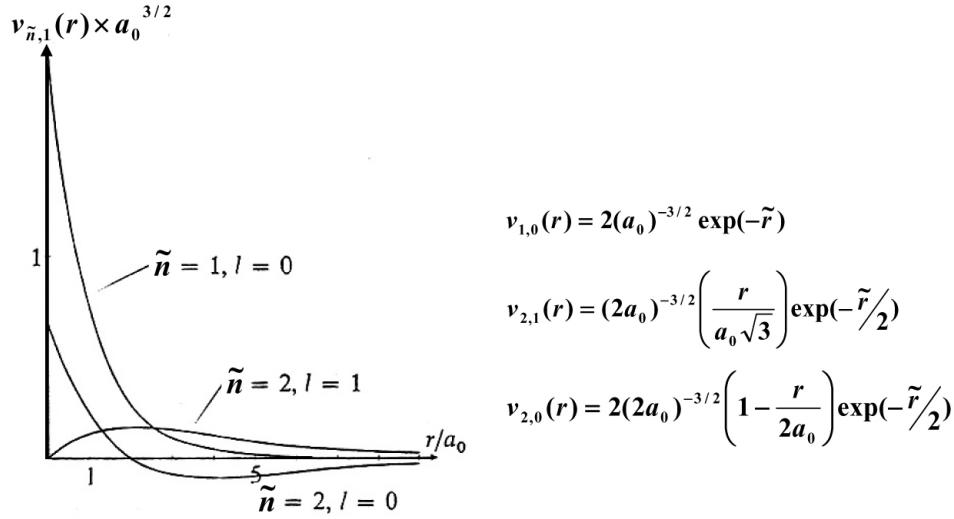


Fig. 2

### III Les harmoniques sphériques

Si on choisit l'axe  $\bar{z}$  comme axe de quantification, les harmoniques sphériques sont les fonctions propres des deux opérateurs  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  (ils commutent entre eux) :<sup>2</sup>

$$[\text{éq. 4}] \quad \begin{cases} \hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \\ \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{avec} \quad -l \leq m \leq l \end{cases}$$

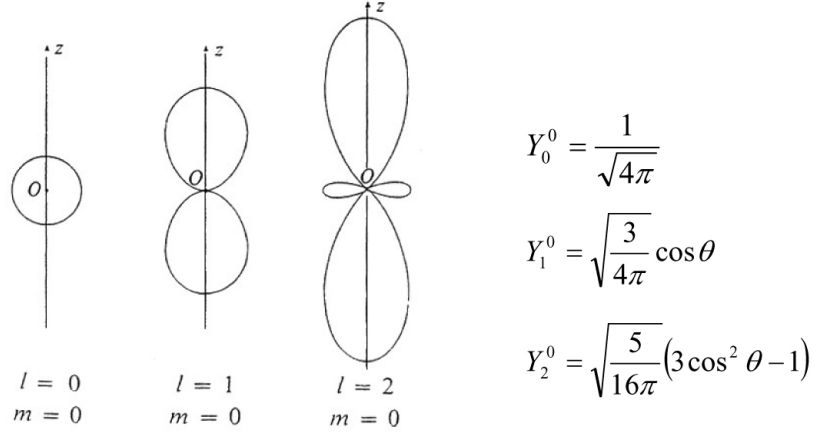
Pour une analyse détaillée de la construction des harmoniques sphériques, nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de Cohen-Tannoudji *et al.*<sup>1</sup> Ces fonctions ont de nombreuses propriétés : par exemple, elles sont unies par une relation de récurrence (il est possible de les déduire les unes des autres) et elles satisfont à la relation d'orthonormalisation suivante :

$$[\text{éq. 5}] \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

On peut montrer d'autre part qu'elles ont la forme:

$$[\text{éq. 6}] \quad Y_l^m(\theta, \varphi) = \eta_l(\theta) \exp(im\varphi)$$

La figure 3 donne la coupe dans un plan contenant  $\vec{z}$  du module au carré des trois premières harmoniques sphériques correspondant à  $m = 0$  :



**Fig. 3**

La forme de la fonction d'onde totale et sa valeur propre associée sont donc caractérisées par trois nombres quantiques :  $\tilde{n}$  (nombre quantique principal),  $l$  (nombre quantique azimutal) et  $m$  (nombre quantique magnétique). Pour chaque valeur de  $\tilde{n}$ , on trouvera  $\tilde{n}$  fonctions radiales différentes correspondant à  $\tilde{n}$  valeurs propres  $\varepsilon_{\tilde{n},l}$ . Puisque l'équation 3 ne dépend pas de  $m$ , on pourra construire  $2l+1$  fonctions de partie angulaire différente pour chaque valeur de  $l$  (ces fonctions seront dégénérées dans le cas d'un atome isolé). D'autre part, les harmoniques sphériques étant orthonormées, la norme de  $\psi_{\tilde{n},l,m}(r, \theta, \varphi)$  sera déterminée par la norme de sa partie radiale.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique I* (Collection Enseignement des Sciences, Hermann, Paris, 1977).
- <sup>2</sup> A. Messiah, *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris, 1995).



## Annexe II : Modèles simples permettant l'interprétation de la fonction diélectrique

Nous allons ici détailler deux modèles simples permettant le calcul de la fonction diélectrique d'un matériau. Ils seront appliqués au cas du Li métallique. Ces modèles reposent sur le calcul de la fonction diélectrique macroscopique donnée par les équations de Maxwell :<sup>1</sup>

$$[\text{éq. 1}] \quad \varepsilon_M(E) = 1 + 4\pi \frac{P}{\xi(E)}$$

Dans cette expression, équivalente à l'équation [I.58],  $P$  est la densité de polarisabilité du matériau (nombre de dipôles électriques par unité de volume) et  $\xi(E)$  est un champ électrique perturbateur (un électron dans notre cas). Dans tous les cas que nous allons étudier,  $P$  sera calculée de la façon suivante :<sup>2</sup>

$$[\text{éq. 2}] \quad P = exN_V$$

$e$  est la charge électrique élémentaire,  $x$  le mouvement des électrons (on se place dans le cas simple d'un champ linéairement polarisé) et  $N_V$  le nombre d'électrons par unité de volume. Cette formule sous-entend que les électrons sont indépendants et réagissent de la même manière à la perturbation de telle sorte qu'une approche moyenne peut être envisagée.

### ***I Modèle de Drude (1900)***

Dans ce modèle, les électrons sont libres (ils n'interagissent pas entre eux), leur équation de mouvement est donc simplement donnée par :<sup>2</sup>

$$[\text{éq. 3}] \quad m_e \frac{d^2x}{dt^2} = e\xi$$

La densité de polarisabilité  $P$  calculée à partir de la solution de [éq. 3] donne alors une fonction diélectrique réelle (elle est identique à  $\varepsilon_{IM}$  donnée dans la figure 1). La fonction de perte d'énergie du système est donc nulle (voir [I.57]) : le matériau est transparent aux électrons. Cette situation n'étant évidemment pas acceptable, on introduit un terme d'amortissement dans [éq. 3] : ce terme peut rendre compte de l'interaction des électrons avec des impuretés, des joints de grain ... On a alors l'équation de mouvement suivante :

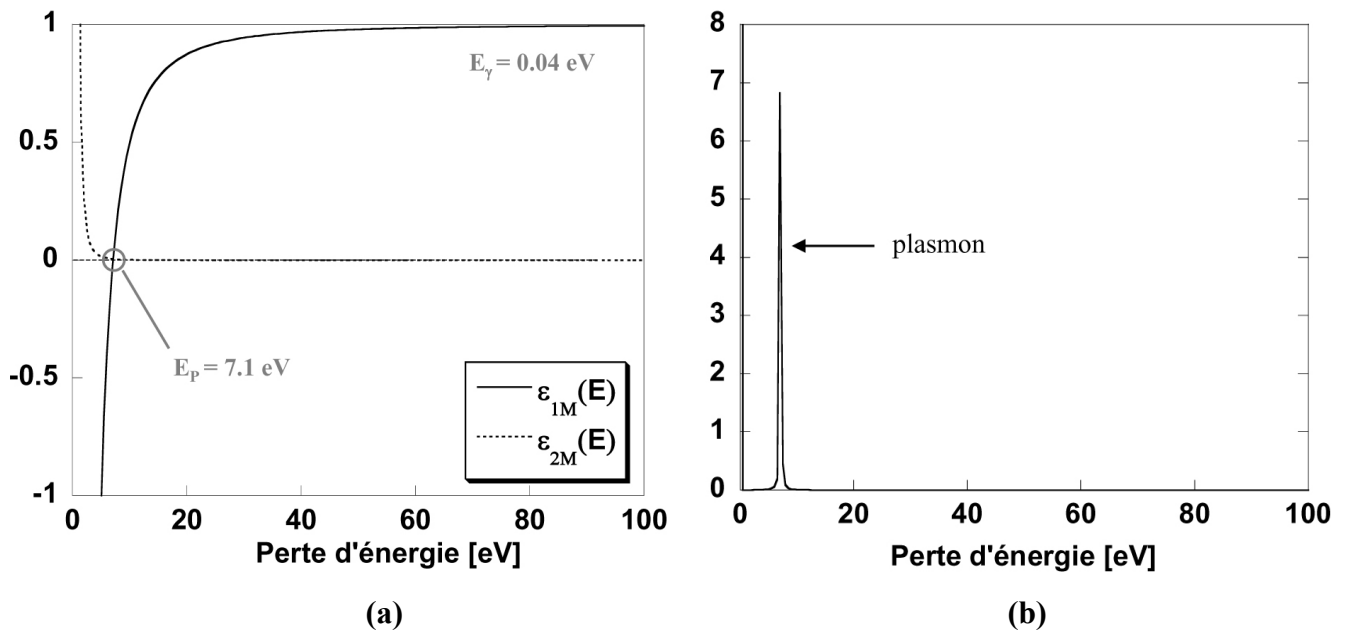
$$[\text{éq. 4}] \quad m_e \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} = e\xi .$$

On obtient alors une fonction diélectrique complexe dont les deux composantes ont les expressions suivantes :<sup>2</sup>

$$[\text{éq. 5}] \quad \varepsilon_{1M}(E) = 1 - \frac{E_p^2}{E^2 + E_\gamma^2}$$

$$\varepsilon_{2M}(E) = \frac{E_\gamma}{E} \frac{E_p^2}{E^2 + E_\gamma^2}$$

L'énergie  $E_p$  est celle du plasmon<sup>3</sup> et  $E_\gamma$  est une énergie caractéristique de l'amortissement (elle peut être déduite de données expérimentales telles que la conductivité du matériau<sup>2</sup>). Ces deux fonctions ainsi que la fonction de perte sont représentées ci-dessous :



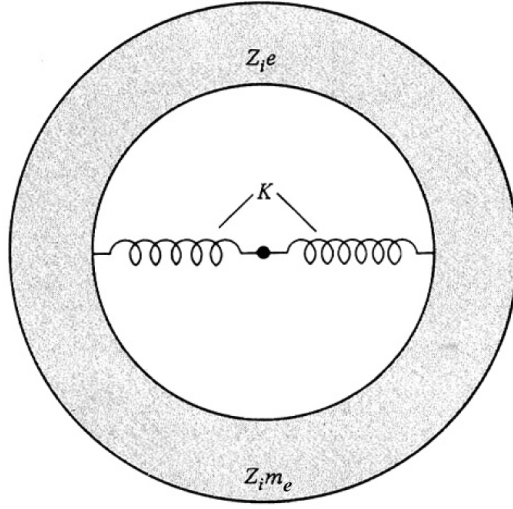
**Fig. 1** : Composantes de la fonction diélectrique (a) et fonction de perte d'énergie (b) calculées pour du Li pur avec un modèle d'électrons libres amortis (on pourra comparer ces calculs au spectre expérimental donné au chapitre III).

Même si ce modèle semble assez bien décrire le gaz d'électrons libres (le plasmon du Li s'y prête bien), il ne tient absolument pas compte de transitions électroniques au sein du matériau et ne peut donc décrire la fonction diélectrique qu'à de faibles énergies.

## II Modèle de Lorentz (prix Nobel 1902)

Ce modèle est destiné à calculer la fonction diélectrique en rendant compte de l'interaction des électrons avec leur noyau. Pour ce faire, Lorentz postule que chaque atome peut être considéré comme un oscillateur amorti indépendant dont le cortège électronique (ou

une partie de celui-ci) est lié au noyau immobile par une force de rappel dont la constante de raideur est  $K$  (voir figure 2). Ce cortège se déplace par rapport au barycentre du système sous l'effet du champ  $\xi$ .



**Energie propre de l'oscillateur:**

$$E_0(eV) = \frac{\hbar}{e} \sqrt{\frac{K}{Z_1 m_e}}$$

**Fig. 2** : Modèle de l'atome proposé par Lorentz <sup>1</sup>.

Selon ces hypothèses, l'équation 4 est modifiée de la façon suivante<sup>2</sup>

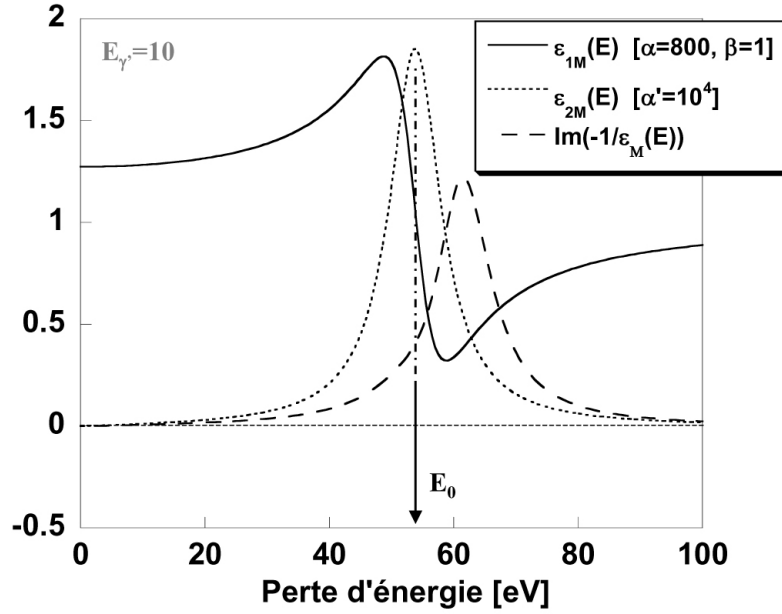
$$[\text{éq. 5}] \quad m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma' \frac{dx}{dt} + Kx = e\xi$$

On trouve alors une fonction diélectrique ayant les parties réelle et imaginaire suivantes :

$$[\text{éq. 6}] \quad \varepsilon_{1M}(E) = 1 + \frac{\alpha(E_0^2 - E^2)}{\beta(E_0^2 - E^2)^2 + E_{\gamma'}^2 E^2}$$

$$\varepsilon_{2M}(E) = \frac{\alpha' E}{\beta(E_0^2 - E^2)^2 + E_{\lambda'}^2 E^2}$$

Ces fonctions ainsi la fonction de pertes correspondante sont tracées pour le cas du Li en figure 3.



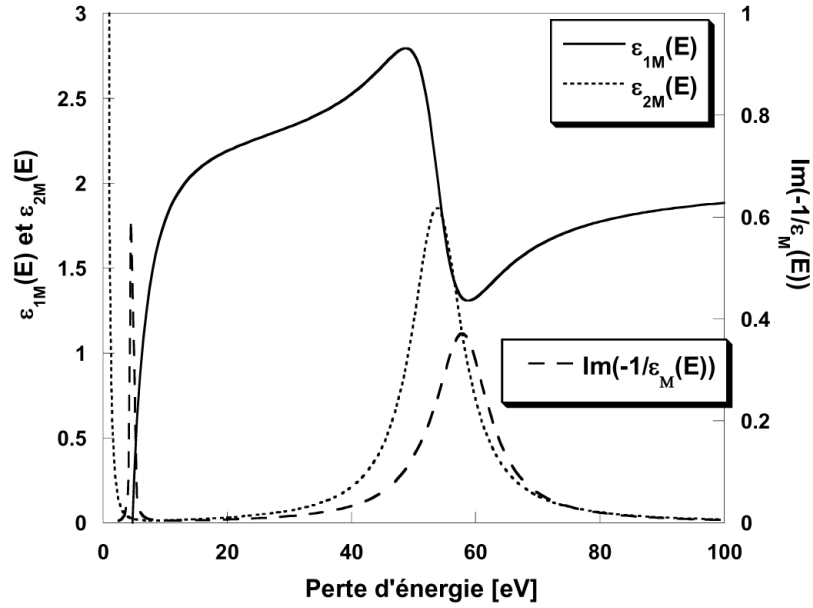
**Fig. 3** : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et fonction de perte d'énergie du Li calculées en utilisant le modèle de Lorentz.

Cette approche simple donne une allure réaliste de la partie réelle de  $\varepsilon_M(E)$ . En ce sens, la polarisabilité du matériau peut être vue comme un phénomène macroscopique. En revanche, une approche microscopique du solide prenant en compte les effets atomiques, est absolument nécessaire pour obtenir un calcul raisonnable de la partie imaginaire de  $\varepsilon_M(E)$  (on pourra comparer ces résultats à ceux donnés dans le chapitre III). Enfin, cette approche simple a le mérite de souligner les différences auxquelles on peut s'attendre entre des seuils obtenus par des mesures optiques, donnant accès à  $\varepsilon_{2M}(E)$ , et des mesures EELS où la polarisation du matériau est prise en compte.

Pour un système comprenant plusieurs transitions électroniques, le modèle de Lorentz donnerait plusieurs figures similaires à la figure 3 à toutes les énergies propres relatives à chaque transition.

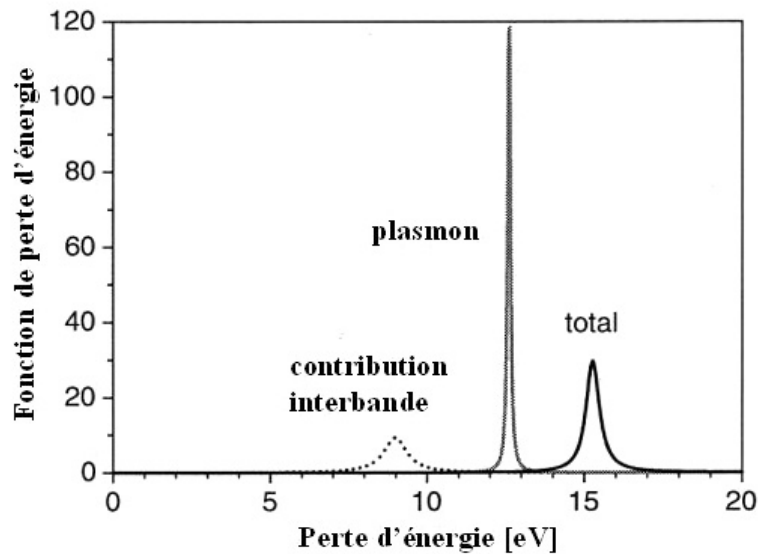
### ***III Composition des deux modèles***

Pour obtenir un résultat valable sur une gamme d'énergie assez vaste, on peut ajouter les parties réelles et imaginaires de  $\varepsilon(E)$  calculées grâce aux deux approches précédentes. Une fois les fonctions normées, on obtient la figure 4 où on retrouve le plasmon ainsi que le seuil K du Li.



**Fig. 4** : Parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon_M(E)$  et fonction de perte d'énergie du Li calculées en tenant à la fois compte du modèle de Drude et ce celui de Lorentz.

On constate que les pics de la figure 4 diffèrent (en intensité et en position) de ceux calculés avec chacun des modèles isolément. Les structures obtenues dans la zone des pertes faibles ne peuvent donc pas être considérées comme totalement indépendantes. Ceci a été démontré par des calculs plus précis (réalisés avec le code OPTIC) dans le cas de l'aluminium : il existe une influence non-négligeable des transitions interbandes sur le plasmon (figure 5).<sup>4</sup>



**Fig. 5** : fonction de perte d'énergie de Al décomposée entre la contribution du plasmon et des transitions interbandes.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, Fort Worth, TX, U.S.A, 1976).
- <sup>2</sup> R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials, An Introduction for Engineers* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- <sup>3</sup> R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Plenum Press, New York, 1996).
- <sup>4</sup> C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, J. Phys.: Condens. Matter, 0402523v1 (2004).

## Annexe III : Génération du pseudo-potentiel du lithium

### I La méthode

Le pseudo-potentiel du Li a été généré en utilisant le programme OPIUM.<sup>1</sup> L'inclusion des états 1s du Li rendant le pseudo-potentiel relativement dur, nous avons utilisé la méthode des « pseudo-potentiels optimisés » développée par Rappe *et al.*<sup>2</sup> La pseudo-fonction d'onde est alors décomposée de la façon suivante:

$$[\text{éq. 1}] \varphi^{PP}(r) = F(r) + C(r)$$

$F(r)$  est égale à la fonction atomique tous électrons pour  $r > R_{\text{cut-off}}$  et  $C(r)$  est confinée dans la sphère : elle aide simplement à la convergence du calcul. Ces deux fonctions sont développées sur une base de fonctions de Bessel. Une fois généré sous sa forme semi-locale (étape 4 de la figure I.14), le pseudo-potentiel est mis sous forme non locale grâce à une procédure mise au point par Ramer et Rappe :<sup>3</sup>

$$[\text{éq. 2}] V^{PP} = (V^{loc} + \hat{A}) + \sum_l \Delta V_l^{non-local}$$

Par rapport à la transformation de Kleinman Bylander,<sup>4</sup> l'introduction de l'opérateur local  $\hat{A}$  permet d'améliorer la transférabilité du pseudo-potentiel ainsi que le traitement des états de semi-cœur. Pour ce faire, l'état atomique de référence choisi pour générer les grandeurs tous électrons (étape 1 de la figure I.14) doit être ionique (les deux orbitales de même moment angulaire ne doivent pas être peuplées simultanément).

### II Les paramètres

Le fichier permettant le calcul du pseudo-potentiel que nous avons utilisé est donné ci-dessous :

[Atom]	[Optinfo]	[Configs]	[Loginfo]
Li	10.0 10	2	0
3	10.0 10	100 2.0 -	2.60 -10.0 10.0
100 2.0 -	7.5 10	200 0.5 -	
200 0.0 -		210 0.0 -	[KBdesign]
210 0.0 -	[XC]		0
	GGA	100 2.0 -	1
[Pseudo]		200 1.0 -	au 0.01 1.00 -0.95
3		210 0.0 -	
0.80 0.80 2.50			
optimized			

Pour une analyse détaillée de ces paramètres, nous laissons le lecteur se référer au guide de l'utilisateur d'OPIUM.<sup>1</sup> La configuration de référence de l'atome de Li est la suivante : [ATOM]  $1s^2 2s^0 2p^0$ . Les  $R_{cut-off}$  sont de 0.80 u.a. pour les deux orbitales  $s$  et 2.50 u.a. pour la  $p$  [Pseudo]. Des tests de transférabilité ont été effectués pour les configurations  $1s^2 2s^{0.5} 2p^0$  et  $1s^2 2s^1 2p^0$  [configs] ainsi que par le biais de calcul de dérivées logarithmiques [Loginfo]. Enfin, la forme non-locale [KBdesign] a été calculée avec un potentiel local de type  $s$  et un opérateur  $\hat{A}$  étendu entre 0.01 et 1.00 u.a. dans l'espace et d'une profondeur de -0.95.

### ***III Transférabilité et précision***

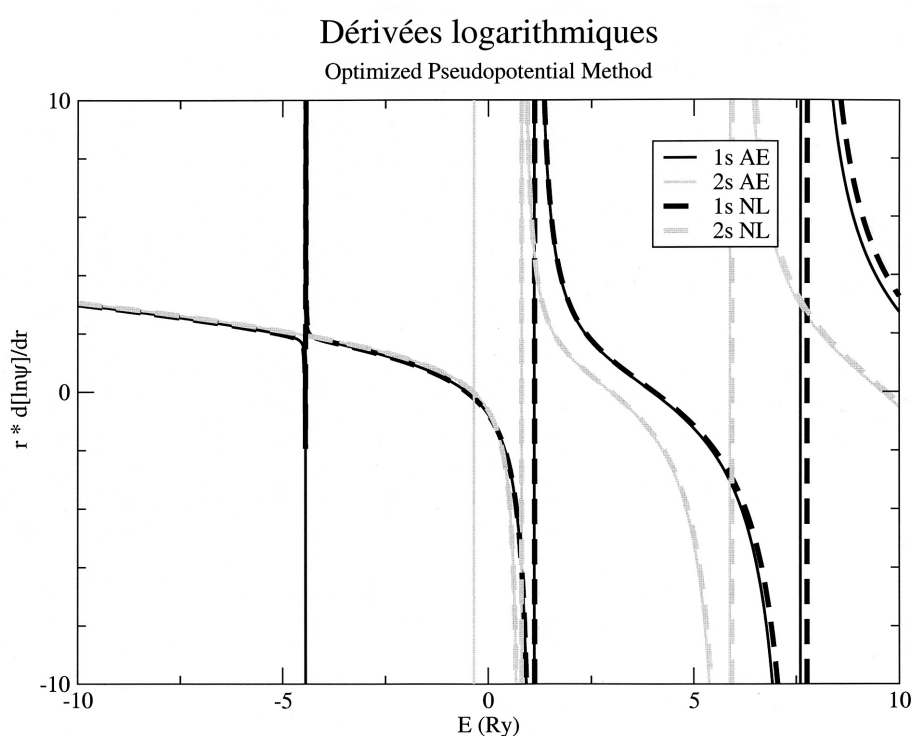
Les tests de transférabilité avec les diverses configurations électroniques envisagées ont donné les résultats suivants :



	Orbital Filling	Eigenvalues[mRy]	Norm[1e-3]
AE-NL- 100	2.000	0.9544143074	0.0849723251
AE-NL- 200	0.500	0.1864735114	0.2329587236
AE-NL- 210	0.000	-0.0224476109	0.0906459429
AE-NL- total error =		1.1633354297	0.4085769915
AE-NL- 100	2.000	1.3843728131	0.1368232622
AE-NL- 200	1.000	0.1157580303	0.2800845434
AE-NL- 210	0.000	-0.0783400082	0.0149532051
AE-NL- total error =		1.5784708516	0.4318610107

Le tableau donne pour chaque configuration la différence entre grandeur tous électrons (AE) et pseudo-potentiel (NL). L'erreur sur chaque valeur propre est de l'ordre de 0.1 à 1 mRy.

La comparaison entre les dérivées logarithmiques de chaque composante de la fonction d'onde pour l'état de référence est montrée ci-dessous :



On constate un accord excellent entre les dérivées des deux types de fonctions d'onde ainsi que l'absence d'état fantômes (ils se traduiraient par des pics présents dans les dérivées des fonctions pseudo-potentiel et absents dans le calcul tous électrons). Enfin, la précision du pseudo-potentiel du Li a été vérifiée en faisant des optimisations de paramètres de mailles sur trois matériaux : Li, Li<sub>2</sub>O et LiF. Ces trois composés cristallisent dans une symétrie cubique, les résultats suivants ont été obtenus (les longueurs sont données en bohr):

	<u>Grille de points <math>k</math></u>	<u>Energy de cut-off (Ha)</u>	<u>Calcul (GGA)</u>	<u>Expérimental</u>	<u>Erreur</u>
Li	17*17*17	54	6.49	6.63	2 %
Li <sub>2</sub> O	12*12*12	54	8.72	8.71	0.2 %
LiF	13*13*13	54	7.67	7.62	0.65 %

L'accord avec les paramètres expérimentaux est très bon. Le moins bon résultat est obtenu dans le cas du Li pur puisque le Li est alors dans une configuration électronique éloignée de celle de référence choisie pour générer le pseudo-potentiel. La comparaison entre les spectres calculés par cette approche et le calcul tous électrons (qui est en réalité le réel test de précision du pseudo-potentiel) est faite dans le troisième chapitre.

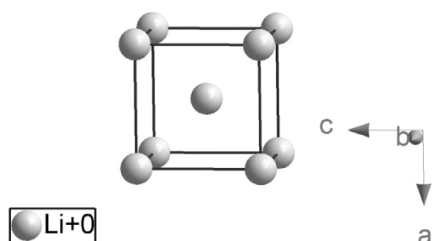
## Bibliographie

- <sup>1</sup> OPIUM, <http://opium.sourceforge.net>.
- <sup>2</sup> A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, et al., Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- <sup>3</sup> N. J. Ramer and A. M. Rappe, Phys. Rev. B **59**, 12471 (1999).
- <sup>4</sup> L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

## Annexe IV : Structures des différents composés étudiés dans cette thèse

Nous présentons dans cette annexe les structures des différents composés étudiés au cours de la thèse. Pour nos calculs, nous avons systématiquement utilisé les paramètres de maille et coordonnées internes expérimentales. Ce choix peut être discutable, mais en réalité nous avons vérifié sur divers composés que l'optimisation de géométrie n'avait que très peu d'influence sur le calcul de la fonction diélectrique (ceci est bien entendu vrai si on a pris la précaution d'utiliser des données expérimentales valides).

### • Lithium métallique :

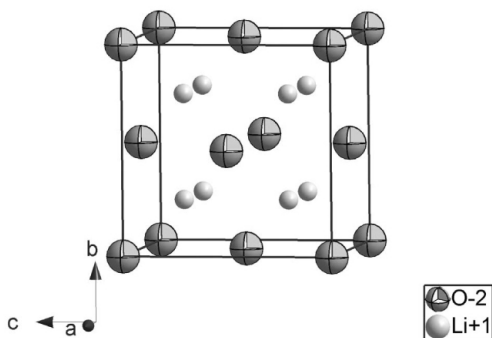


Système cristallin : cubique  
 Groupe d'espace :  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$   
 Paramètre de maille :  $a = 3,5100 \text{ \AA}$   
 Volume de la maille :  $43,25 \text{ \AA}^3$   
 Nombre d'unités formulaires :  $Z = 2$

Coordonnées internes :

	x	y	z
Li	0,0	0,0	0,0

### • Li<sub>2</sub>O :

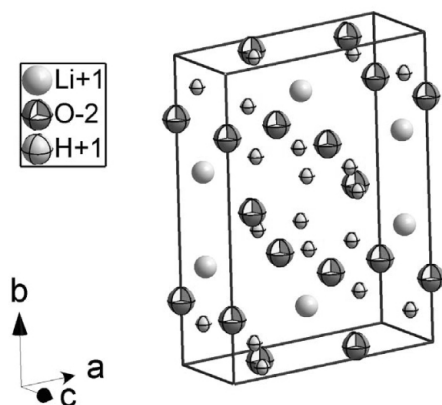


Système cristallin : cubique  
 Groupe d'espace :  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$   
 Paramètre de maille :  $a = 4,6190 \text{ \AA}$   
 Volume de la maille :  $98,55 \text{ \AA}^3$   
 Nombre d'unités formulaires :  $Z = 4$

Coordonnées internes :

	x	y	z
O	0,0	0,0	0,0
Li	0,25	0,25	0,25

• LiOH.H<sub>2</sub>O :



Système cristallin : triclinique

Groupe d'espace : P1

Paramètres de maille :  $a = 7,3700 \text{ \AA}$

$b = 8,2600 \text{ \AA}$

$c = 3,1900 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 111,30^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

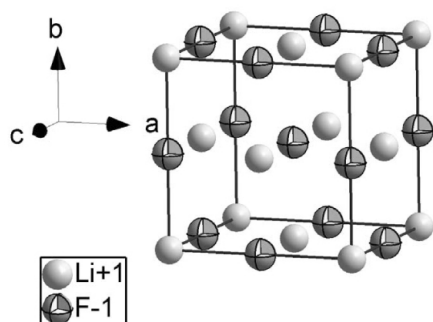
Volume de la maille :  $182,13 \text{ \AA}^3$

Nombre d'unités formulaires :  $Z = 4$

Coordonnées internes :

	x	y	z
Li	0,00000	0,3474(11)	0,50000
Li2	0,50000	0,8474(11)	0,50000
Li3	0,00000	0,6526(11)	0,50000
Li4	0,50000	0,1526(11)	0,50000
O1	0,2857(5)	0,00000	0,3952(12)
O2	0,7857(5)	0,50000	0,3952(12)
O3	0,7143(5)	0,00000	0,6048(12)
O4	0,2143(5)	0,50000	0,6048(12)
O5	0,00000	0,2066(4)	0,00000
O6	0,50000	0,7066(4)	0,00000
O7	0,00000	0,7934(4)	0,00000
O8	0,50000	0,2934(4)	0,00000
H1	0,237(21)	0,00000	0,631(61)
H2	0,737(21)	0,50000	0,631(61)
H3	0,763(21)	0,00000	0,369(61)
H4	0,263(21)	0,50000	0,369(61)
H5	0,107(12)	0,118(10)	0,004(38)
H6	0,607(12)	0,618(10)	0,004(38)
H7	0,893(12)	0,118(10)	0,996(38)
H8	0,393(12)	0,618(10)	0,996(38)
H9	0,893(12)	0,882(10)	0,996(38)
H10	0,393(12)	0,382(10)	0,996(38)
H11	0,107(12)	0,882(10)	0,004(38)
H12	0,607(12)	0,382(10)	0,004(38)

• LiF :



Système cristallin : cubique

Groupe d'espace :  $Fm\bar{3}m$

Paramètre de maille :  $a = 4,0500 \text{ \AA}$

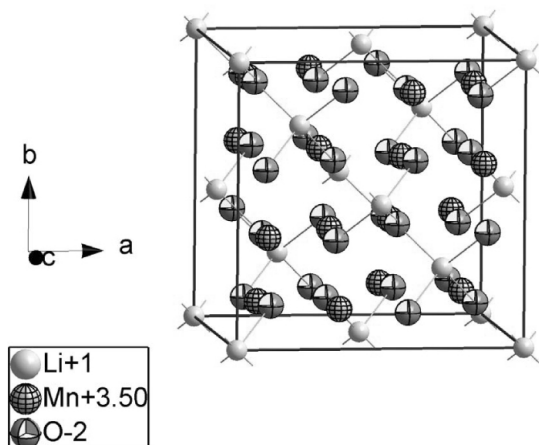
Volume de la maille :  $66,43 \text{ \AA}^3$

Nombre d'unités formulaires :  $Z = 4$

Coordonnées internes :

	x	y	z
Li	0,0	0,0	0,0
F	0,5	0,5	0,5

• LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> :



Système cristallin : cubique

Groupe d'espace :  $Fd\bar{3}m$

Paramètre de maille :  $a = 8,2363 \text{ \AA}$

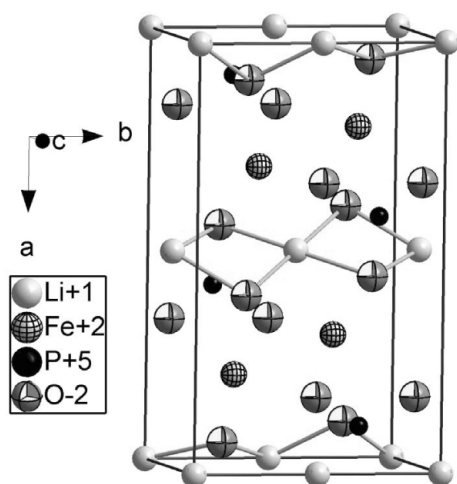
Volume de la maille :  $558,72 \text{ \AA}^3$

Nombre d'unités formulaires :  $Z = 8$

Coordonnées internes :

	x	y	z
Li	0.0	0.0	0.0
Mn	5/8	5/8	5/8
O	0,38760	0,38760	0,38760

• LiFePO<sub>4</sub> :



Système cristallin : orthorhombique

Groupe d'espace :  $Pnma$

Paramètres de maille :  $a = 10,227(1) \text{ \AA}$

$b = 6,0048(7) \text{ \AA}$

$c = 4,6918(7) \text{ \AA}$

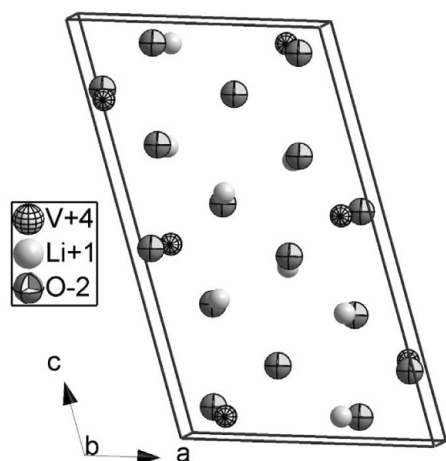
Volume de la maille :  $288,13 \text{ \AA}^3$

Nombre d'unités formulaires :  $Z = 4$

Coordonnées internes :

	x	y	z
Li1	0,0	0,0	0,0
Fe1	0,2857(3)	1/4	0,9737(8)
P1	0,0943(7)	1/4	0,4265(5)
O1	0,094(3)	1/4	0,746(1)
O2	0,451(1)	1/4	0,193(2)
O3	0,167(1)	0,050(3)	0,300(2)

• Li<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> :



Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : P121/m1

Paramètres de maille :  $a = 6,9550 \text{ \AA}$

$b = 3,9110 \text{ \AA}$

$c = 11,9150 \text{ \AA}$

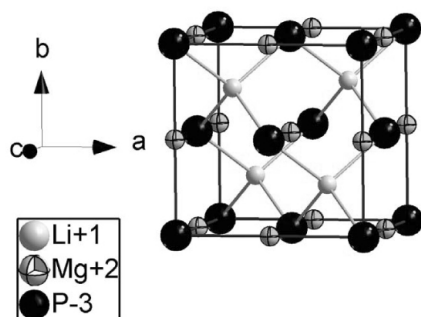
Volume de la maille :  $309,89 \text{ \AA}^3$

Nombre d'unités formulaires :  $Z = 2$

Coordonnées internes :

	x	y	z
V1	0,8680(11)	1/4	0,5446(4)
V2	0,18881(10)	1/4	0,053(4)
V3	0,0492(10)	1/4	0,8059(4)
Li1	0,289(12)	1/4	0,333(6)
Li2	0,648(8)	1/4	0,061(4)
Li3	0,775(13)	1/4	0,310(7)
O1	0,074(4)	1/4	0,451(2)
O2	0,876(4)	1/4	0,933(1)
O3	0,766(5)	1/4	0,685(2)
O4	0,452(5)	1/4	0,179(2)
O5	0,617(13)	1/4	0,443(1)
O6	0,305(3)	1/4	0,946(2)
O7	0,213(4)	1/4	0,701(2)
O8	0,972(4)	1/4	0,177(2)
Li4	0,42600	1/4	0,59000

• LiMgP :



Système cristallin : cubique

Groupe d'espace :  $F\bar{4}3m$

Paramètres de maille :  $a = 6,0210 \text{ \AA}$

Volume de la maille :  $218,28 \text{ \AA}^3$

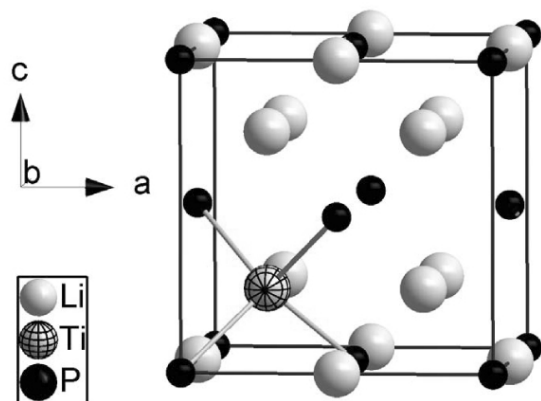
Nombre d'unités formulaires :  $Z = 4$

Coordonnées internes :

	x	y	z
Li1	1/4	1/4	1/4
Mg1	1/2	1/2	1/2
P1	0	0	0

• Li<sub>9</sub>TiP<sub>4</sub> :

Tous les autres composés de formulation Li<sub>x</sub>TiP<sub>4</sub> sont issus de la (dés)intercalation chimique du Li à partir de Li<sub>9</sub>TiP<sub>4</sub> qui est la seule composition pour laquelle existent des données cristallographiques. Tous nos calculs sont donc basés sur cette maille dans laquelle nous avons enlevé (ou ajouté) des atomes de Li pour obtenir les compositions désirées. Ensuite une recherche de symétrie est effectuée pour obtenir le groupe d'espace ainsi que les coordonnées internes des atomes dans ce groupe d'espace. Tout ceci est discuté dans le chapitre IV de la thèse. Nous donnons ici la structure de Li<sub>9</sub>TiP<sub>4</sub> dans le groupe d'espace P1.



Système cristallin : triclinique  
 Groupe d'espace : P1  
 Paramètres de maille :  $a = b = c = 6,00 \text{ \AA}$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 Volume de la maille :  $216 \text{ \AA}^3$   
 Nombre d'unités formulaires :  $Z = 1$

Coordonnées internes :

	x	y	z
Li	0.75000	0.25000	0.75000
Li	0.25000	0.25000	0.75000
Li	0.25000	0.75000	0.75000
Li	0.25000	0.75000	0.25000
Li	0.75000	0.75000	0.75000
Li	0.75000	0.75000	0.25000
Li	0.75000	0.25000	0.25000
Li	0.50000	0.00000	0.00000
Li	0.00000	0.50000	0.00000
Ti	0.25000	0.25000	0.25000
P	0.00000	0.50000	0.50000
P	0.50000	0.00000	0.50000
P	0.50000	0.50000	0.00000
P	0.00000	0.00000	0.00000

Maille optimisée

Groupe d'espace : Cmm2  
 Paramètres de maille :  $a = b = 8,36 \text{ \AA}$   
 $c = 6,05 \text{ \AA}$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90$

Coordonnées internes

	x	y	z
Li	0,76319	0,00000	0,75537
Li	0,25000	0,75000	0,47908
Li	0,50000	0,00000	0,00390
Li	0,00000	0,00000	0,03200
Li	0,75000	0,75000	0,82839
Li	0,50000	0,50000	0,46836
Ti	0,50000	0,00000	0,48089
P	0,50000	0,24051	0,73403
P	0.26112	0.00000	0.25501





## Annexe V : Energies des seuils K du lithium obtenus dans les différents composés étudiés.

Le tableau suivant donne un récapitulatif des énergies obtenues pour chacun des seuils K du Li dans les composés mentionnés dans cette thèse. Ces énergies sont prises au point d'inflexion du seuil principal d'absorption. D'une manière générale, nous avons estimé l'incertitude de nos mesures à 0.2 eV. Cette valeur est confirmée par les écarts types obtenus sur 20 seuils enregistrés sur LiOH,H<sub>2</sub>O et Li<sub>2</sub>O.

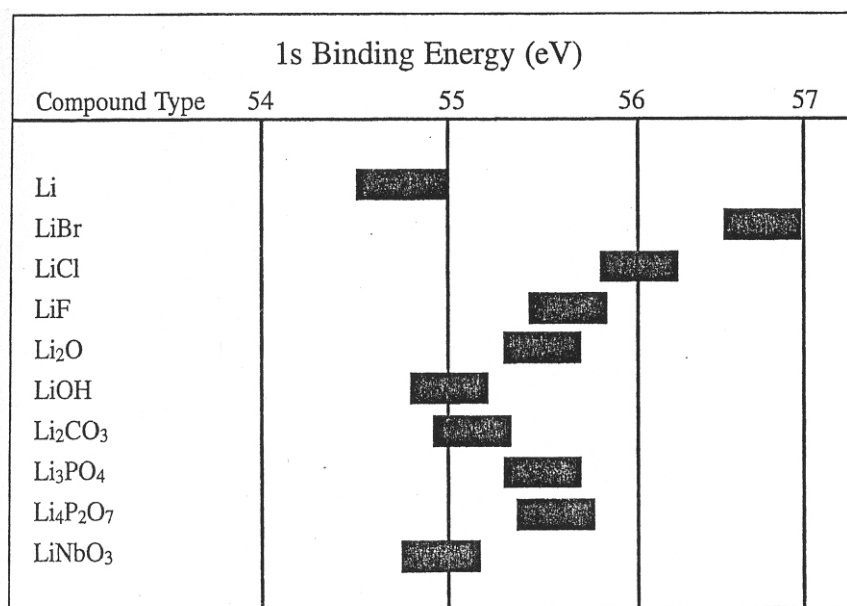
COMPOSES	Energie (eV)	Erreur (eV)	Comparaison à la littérature
Li	54,5	± 0,2	55 eV, Liu <i>et al.</i> <sup>1</sup> (EELS) 54,3 eV, Colliex <i>et al.</i> <sup>2</sup> (EELS) 54,8 eV, Zavadil <i>et al.</i> <sup>3</sup> (XPS)
Li <sub>2</sub> O	57,8	± 0,2	58,5 eV, Jiang <i>et al.</i> <sup>4</sup> (EELS)
LiH	57,5	± 0,2	57 eV, Liu <i>et al.</i> <sup>5</sup> (EELS)
LiOH,H <sub>2</sub> O	58,4	± 0,2	
LiF	60,5	± 0,2	61 eV, Brydson <i>et al.</i> <sup>6</sup> (EELS) 60,5 eV, Graetz <i>et al.</i> (non publié) (EELS)* 61,5 eV, Fields <i>et al.</i> <sup>7</sup> et Haensel <i>et al.</i> <sup>8</sup> (XAS)
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	59,9	± 0,2	
LiFePO <sub>4</sub>			
Li <sub>x</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>a</sup> LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	60,7	± 0,2	a : résultats obtenus au cours du stage DEA de K.Delbé <sup>9</sup>
Li <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	59,7	± 0,2	
Li <sub>x</sub> TiP <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> TiP <sub>4</sub>	59,7	± 0,2	
Li <sub>4,3</sub> TiP <sub>4</sub>	60,7	± 0,2	

$\text{Li}_{5,4}\text{TiP}_4$	59,6	$\pm 0,2$
$\text{Li}_9\text{TiP}_4$	58,3	$\pm 0,2$
$\text{Li}_{11}\text{TiP}_4$	58,4	$\pm 0,2$

\* ces travaux donnent également les valeurs expérimentales des seuils obtenus sur LiCl : 59,4 eV et LiBr : 59,2 eV.

Il aurait été très intéressant de pouvoir relier les variations des énergies de seuil à la charge partielle portée par le lithium dans chacun de ces composés. Ceci pourrait en effet permettre d'estimer le degré d'ionisation du lithium dans divers autres composés pour batteries.

Cependant, une comparaison des seuils obtenus sur les cas simples que sont Li,  $\text{Li}_2\text{O}$ , et les halogénures de lithium, avec les seuils obtenus par XPS (donnés ci-dessous)<sup>10</sup> montre que ceci n'est pas chose simple du fait, notamment, des bandes interdites des isolants.



Energies de liaison des niveaux 1s du lithium mesurée par XPS dans différents composés.<sup>10</sup>

## Bibliographie

- <sup>1</sup> D.-R. Liu and D. B. Williams, Philosophical Magazine B **53**, 123 (1986).
- <sup>2</sup> C. Colliex and B. Jouffrey, Philosophical Magazine **25**, 491 (1971).

- <sup>3</sup> K. R. Zavadil and N. R. Armstrong, Surface Science **230**, 47 (1990).
- <sup>4</sup> N. Jiang and J. C. H. Spence, Phys. Rev. B **69**, 115112(1) (2004).
- <sup>5</sup> D.-R. Liu, Solid State Communications **63**, 489 (1987).
- <sup>6</sup> R. Brydson, J. Bruley, and J. M. Thomas, Chem. Phys. Lett. **149**, 343 (1988).
- <sup>7</sup> J. R. Fields, P. C. Gibbons, and E. Schnatterly, Phys. Rev. Lett. **38**, 430 (1977).
- <sup>8</sup> C. Haensel, C. Kunz, and B. Sonntag, Phys. Rev. Lett. **20**, 262 (1968).
- <sup>9</sup> K. Delbé, D.E.A "Sciences des Matériaux" - Nantes, 2002.
- <sup>10</sup> J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, et al., *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy* (Physical Electronics, Inc. Eden Prairie, Minnesota, 1995).



## Liste des publications

- *Electron energy-loss spectra calculations and experiments as a tool for the identification of a lamellar  $C_3N_4$  compound*  
P. Moreau, F. Boucher, G. Goglio, D. Foy, V. Mauchamp, and G. Ouvrard  
Phys. Rev. B **73**, 195111 (2006)
- *Ab initio simulation of the electron energy-loss near-edge structures at the Li K edge in Li,  $Li_2O$ , and  $LiMn_2O_4$*   
V. Mauchamp, F. Boucher, G. Ouvrard, and P. Moreau  
Phys. Rev. B **74**, 115106 (2006)
- *Determination of Lithium Insertion Sites in  $Li_xTiP_4$  Phases by Electron Energy-Loss Spectroscopy*  
Vincent Mauchamp, Philippe Moreau, Laure Monconduit, Marie-Liesse Doublet, Florent Boucher and Guy Ouvrard  
soumis dans J. Phys. Chem. B
- *Local Field Effects in the EELS Spectra of Li,  $Li_2O$  and  $LiF$*   
V. Mauchamp, P. Moreau, G. Ouvrard, and F. Boucher  
*en préparation*
- *Capacity fading on cycling nanograins of  $Li_{1.1}V_3O_8$*   
F. Tanguy, J. Gaubicher, V. Mauchamp, P. Soudan, N. Bourgeon-Martin and D. Guyomard  
*en préparation*



## Résumé en français

Ce travail combine études expérimentales et théoriques au seuil K du lithium dans le but de permettre une meilleure compréhension des propriétés des matériaux pour électrodes de batteries au lithium. Les spectres de pertes d'énergie des électrons (EELS) sont interprétés grâce à des simulations des structures proches du seuil (ELNES) et à des calculs de structures électroniques, tous basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Après un descriptif concis de la DFT, les deux approches utilisées pour la simulation des spectres (la théorie de Bethe et le calcul de la fonction diélectrique) ainsi que les codes de calculs associés sont revus en détail. Le deuxième chapitre porte sur les aspects expérimentaux : il insiste particulièrement sur le contrôle de l'oxydation des échantillons et le traitement des spectres. La simulation du seuil K du lithium fait l'objet du troisième chapitre. Les difficultés liées aux états de semi-cœur  $1s$  du lithium sont alors mises en avant et l'importance des effets d'écrantage liés aux seuils  $M_{2,3}$  des métaux de transition sur le seuil K du lithium discutés. Les calculs montrent par ailleurs la faible influence des effets de champs locaux à ce seuil. Enfin, le dernier chapitre porte sur l'étude systématique d'une famille de composés pour électrodes négatives, de formulation  $Li_xTiP_4$  ( $2 < x < 11$ ). Grâce à l'analyse des structures ELNES, il est démontré que le lithium est préférentiellement inséré en site tétraédrique pour les faibles teneurs  $x$ . D'autre part, la comparaison des spectres obtenus en oxydation et en réduction confirme la nature biphasée du composé pendant la phase d'oxydation.

## Titre et résumé en anglais

### **Electron Energy-Loss Spectroscopy applied to lithium batteries: experiments and simulations at the lithium K-edge**

This work presents combined experimental and theoretical studies at the lithium K-edge that aim at allowing for better understanding of the properties of lithium battery materials. Electron Energy-Loss spectra (EELS) are analyzed thanks to the simulations of the Electron Energy-Loss Near Edge Structures (ELNES) using electronic structure calculations based on the Density Functional Theory (DFT).

After a concise description of the DFT, both approaches used for the simulation of the spectra (Bethe theory and the calculation of the dielectric function) as well as the associated calculation codes are extensively described. The second chapter deals with the experimental aspects: particular attention is paid to the control of the sample oxidation and the processing of the experimental spectra. The accurate simulation of the lithium K-edge is the topic of the third chapter. Difficulties raised by the semi-core nature of the lithium  $1s$  orbital are emphasized and the screening effects at the lithium K-edge due to transition metals  $M_{2,3}$  edges are discussed. Calculations show the small influence of Local Field Effects on the lithium K-edge. Finally, a systematic study of a new family of compounds with a  $Li_xTiP_4$  formulation ( $2 < x < 11$ ) is presented. These are promising materials for lithium battery negative electrodes. It is shown, thanks to the ELNES analysis, that lithium atoms are preferentially inserted in tetrahedral sites for low lithium contents. Moreover, comparison between spectra recorded during the oxidation and the reduction processes confirm the biphasic nature of the material during the oxidation phase.

Mots-clés : EELS, ELNES, seuil K du lithium, DFT, simulation, batterie au lithium, fonction diélectrique, facteur de structure dynamique, effets de champs locaux, sites d'insertion, biphasage,  $Li_xTiP_4$

Discipline : Science des Matériaux

N° :